V. P. SPIRIDONOV A. A. LOPATKIN

TRATAMIENTO MATEMATICO DE DATOS FISICO-QUIMICOS


ИЗДАТЕЛЬСТВО • МИР •

В. П. СПИРИДОНОВ, А. А. ЛОПАТКИН

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Издательство Московского Университета

V. P. SPIRIDONOV, A. A. LOPATKIN

TRATAMIENTO MATEMATICO DE DATOS FISICO-QUIMICOS

Traducido del ruso por el
ingeniero A. Grdian

EDITORIAL MIR
MOSCU

CDU 51/541.1(075.8) = 60

на испанском языке

Impreso en la URSS 1973

C $\frac{0224-285}{041\ (01)-73}$

INDICE

PREFACIO

Actualmente ningún campo de las ciencias exactas, que utiliza los datos de un experimento, puede dejar de aplicar los métodos matemáticos de tratamiento de los datos experimentales. Existen numerosos manuales, buenos y completos, sobre la aplicación de la matemática al tratamiento de los datos experimentales. Naturalmente, surge la pregunta: ¿conviene escribir un libro más sobre el mismo tema? La especificidad físico-química de este libro no puede ser una justificación suficiente, puesto que los datos en este campo no se diferencian, en principio, de otros cualesquiera, y a ellos son aplicables los métodos matemáticos generales.

Ciertas consideraciones nos persuadieron de que era conveniente escribir semejante libro. Hasta ahora los estudiantes de química estudian con insuficiencia incluso los métodos elementales de tratamiento de los datos obtenidos por ellos y las reglas de ejecución de los cálculos en los cursos académicos, en los seminarios y en las prácticas. Es difícil exigir que los estudiantes asistan a un curso especial de estadística matemática. Por otro lado, no es posible limitarse actualmente a los métodos elementales de tratamiento. Por eso surge la necesidad de crear un manual de mediana complejidad, en el que breve y simplemente, aunque con suficiente rigurosidad, se expongan los fundamentos de la matemática estadística, la teoría de los erorres, el análisis de regresión y las bases del análisis numérico, así como los métodos gráficos de tratamiento de los datos experimentales; además, los numerosos ejemplos sean planteados a base de problemas típicos de la práctica físico-química. Semejante manual sería útil a los investigadores científicos físico-químicos, así como a todos los que emplean en su trabajo métodos de investigación físico-químicos.

Sin embargo, hay que aceptar que la estadística matemática, particularmente en el campo de su aplicación al tratamiento de los resultados de las mediciones, no puede considerarse perfecta. En casos concretos surgen distintas dificultades que no siempre son posibles superar. Así pues, hasta ahora no existen recomendaciones universalmente admitidas con respecto a la representación de los resultados de las investigaciones experimentales, lo que

dificulta e incluso hace imposible la comparación de los resultados obtenidos por diferentes autores, da lugar a la divergencia en la terminología, en las notaciones, etc. Lamentablemente, en la mayoría de los libros y manuales no se presta la atención necesaria a estos problemas. Indudablemente, todo esto dificulta la aplicación práctica de los métodos matemáticos al tratamiento de los datos experimentales. En este libro se ha intentado aclarar una serie de problemas (en particular, al realizar cálculos estadísticos se subraya la necesidad de considerar los errores de las escalas de los aparatos de medida y los errores sistemáticos).

Por último, existe el conocido prejuicio, incluso entre los profesores, con respecto a la utilidad de la aplicación de la estadística matemática al tratamiento de los experimentos ordinarios. Por un lado, la estadística asusta por su aparente complejidad, y, por otro lado, por una cierta indeterminación de los resultados de las estimaciones. Por eso, uno de los objetivos de este libro ha sido estimular, en cierto sentido, el empleo de los métodos estadísticos en la química física, lo que aún se hace con evidente insuficiencia.

Además de la estadística, es muy importante enseñar a los estudiantes realizar correctamente los cálculos ordinarios, así como utilizar, en lo posible ampliamente, los métodos gráficos y analíticos al resolver los distintos problemas. Es que, antes de estimar el error de la resolución, en general hay que obtener esta solución, lo que no siempre resulta simple.

Originariamente se supuso que este libro sería sólo un suplemento a los manuales de problemas prácticos de química física. Por eso, en la mayoría de los ejemplos se utilizan datos obtenidos en la práctica de química física de la Facultad de química de la Universidad Estatal de Moscú, que además, corresponden al nivel experimental obtenido por los estudiantes. Sin embargo, lentamente llegamos a la necesidad de ampliar el material incluido en el libro. De este modo, hemos tratado de que el libro contenga no sólo resoluciones concluidas, sino que en cierto grado demuestre el modo de obtener estas soluciones, frecuentemente muy variadas y que requieren inventiva e intuición. Por eso, intentamos no abarcar tanto todos los problemas, que entran en la práctica, como, en lo posible, presentar todos los métodos más importantes de tratamiento de los datos experimentales. Esperamos despertar el interés por este campo, cuyo conocimiento ahora es indispensable a cada químico-físico competente, y demostrar las amplias posibilidades para las búsquedas propias que se presentan a cada uno, que trata de referirse seriamente a los problemas del análisis numérico.

INTRODUCCION

El objeto de la mayoría de los experimentos físico-químicos es el estudio cuantitativo de ciertas propiedades de la materia. Este estudio se realiza midiendo la magnitud física, que caracteriza las propiedades que interesan al experimentador, mediante aparatos de medida con el ulterior tratamiento de los datos obtenidos. Según la naturaleza de la magnitud que se investiga, el dispositivo de medida puede tener distinto grado de complejidad. No obstante, cualquiera que sea su construcción los datos experimentales siempre contienen errores. Para tratar de una manera crítica esos datos y tener un criterio claro de cuáles de las deducciones de los mismos son ciertas y cuáles dudables o simplemente infundadas, es necesario saber valorar el error del resultado de la medición. Sin esta valoración no se puede obtener una medida cuantitativa de la propiedad que se estudia o establecer en ella leyes objetivas.

La tarea de determinar el error de una magnitud medida en la práctica no es sencilla. La mayor dificultad radica en que la medición va acompañada de la acción y la interacción de un gran número de los más diversos factores, que influyen en uno u otro grado sobre el resultado de la medición. Dado que el conocimiento de la naturaleza física del fenómeno que se estidia, así como las leyes de los procesos que acompañan a la propia medición de la magnitud física, inevitablemente siempre es limitado, en cualquier experimento concreto es imposible analizar o aunque sea indicar todos los factores que actúan sobre el resultado de la medición. Por eso, el valor real del error de la magnitud medida, en cualquier etapa de desarrollo de la técnica experimental y de la metódica de medición permanece desconocido. De aquí, el objetivo de la teoría de los errores puede ser sólo la apreciación máximamente cierta del error de las mediciones. El grado de certeza de esa estimación depende, antes que nada, de la cantidad de factores que se han tenido en cuenta, en el experimento concreto dado, y que influyen sobre el resultado de las mediciones. La magnitud absoluta del error se determina, claro está, por factores subjetivos tales como la habilidad, la escrupulosidad y la

proligidad del experimentador, su nivel de preparación científica, etc.

La labor de apreciación del error de las magnitudes físicoquímicas se complica aún más por la imposibilidad práctica de medir directamente estas magnitudes. Así, por ejemplo, no es posible medir directamente la electroconductibilidad de una solución cualquiera. Por eso, para determinar la electroconductibilidad se recurre a la medición de la resistencia eléctrica de la solución, la que a su vez se halla midiendo el largo de los brazos del puente de resistencias. El valor de la electroconductibilidad que le interesa al experimentador lo obtiene, luego, mediante el cálculo utilizando las leyes de la teoría de electricidad.

En los casos más complejos, para obtener la magnitud necesaria hay que estudiar la dependencia funcional entre cierta característica físico-química y una magnitud cualquiera; además, la magnitud que directamente interesa al experimentador es un parámetro de la dependencia que se estudia. Como ejemplo se puede citar la medición de la presión del vapor de una sustancia en función de la temperatura. En este caso, el calor de evaporación de la sustancia es un parámetro de la dependencia funcional entre la presión del vapor y la temperatura. Aquí cabe señalar que la propia forma de esta dependencia, establecida teóricamente, es aproximada y útil, como regla, sólo en un intervalo pequeño de medición del argumento.

Clasificación de los errores de las mediciones. Para facilitar el análisis del error del resultado del experimento, los errores de las mediciones conviene clasificarlos de acuerdo a los motivos que los provocan. En la teoría de los errores se distinguen dos categorías: los errores sistemáticos y los casuales o accidentales. Veamos cada uno de ellos por separado.

De ordinario, por erores sistemáticos se sobreentienden aquellos que, sin variar prácticamente durante el ensayo, entran de igual modo en cada resultado de las mediciones, dando lugar a su apartamiento hacia un sentido cualquiera. Las fuentes de los errores sistemáticos pueden ser:

1) errores instrumentales originados por defectos o irregularidades de los instrumentos de medición;

2) errores vinculados con el estado del medio ambiente en el que se realizan los experimentos;

3) errores debidos a las particularidades del experimentador (errores subjetivos o personales);

4) errores debidos a la inexactitud de las constantes de graduación de los instrumentos y precisión limitada de las constantes universales.

Señalemos complementariamente el tipo específico de errores sistemáticos que pueden originarse en el experimento físicoquímico; ellos son

5) errores, aportados por el mismo método de medición, debido al carácter aproximado de las correlaciones teóricas que vinculan las magnitudes observadas en el experimento con las magnitudes que interesan directamente al experimentador.

Puesto que los errores sistemáticos se determinan, como se aprecia de la enumeración expuesta, en particular, por la especificidad de los instrumentos utilizados y el propio método de medición, no puede existir una teoría general de estos errores. No obstante, si se conoce la fuente del error sistemático, en principio se puede considerar su influencia sobre la magnitud que se mide, y, en una serie de casos, se puede excluir total o parcialmente: o bien eliminando la fuente que lo provoca, o bien introduciendo la corrección que tiene en cuenta aproximadamente su influencia. Los errores sistemáticos se pueden revelar y analizar solamente a base de un estudio minucioso tanto del mismo método de medición, como de todos los instrumentos de medición. En la mayoría de los casos esta es una tarea complejísima y difícil de materializar. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en una serie de casos el error sistemático puede ser mayor que el accidental. Por eso, sin lugar a duda, es necesario el análisis de los errores sistemáticos.

Pasemos ahora a examinar la otra categoría de errores, que antes denominamos accidentales. Esta categoría de errores de ordinario está vinculada con factores que sufren pequeñas variaciones durante el ensayo. Así, por ejemplo, sobre el resultado del peso de un cuerpo en balanzas analíticas (de precisión), entre otros factores influirán las vibraciones de los platillos y las balanzas en conjunto, las oscilaciones de la iluminación del lugar de trabajo, las vibraciones del estado de los órganos sensitivos del hombre, que participan en las mediciones, etc. La acción conjunta de un gran número de tal género de factores da lugar a que la repetición de una misma medición nos da en cada ocasión un valor algo distinto.

En principio, el estado actual de la ciencia nos permite plantear y resolver el problema sobre la consideración de la influencia en el resultado de las mediciones de cada uno de los factores por separado. Sin embargo, está claro que semejante tentativa es absurda y prácticamente inútil. Por eso la teoría de los errores ha ido por otro camino. Puesto que el resultado de cada medición individual depende de la acción de un gran número de distintos factores, que varían durante el ensayo, naturalmente el mismo debe considerarse dependiente de la eventualidad, es decir, como la magnitud fortuita o aleatoria. Por lo tanto, también el error de la medición, motivado por la acción de tales factores, puede considerarse como una magnitud aleatoria. Semejante enfoque permite tratar el error de la medición como una magnitud regulada por las leyes de la probabilidad, y utilizar un modelo matemático determinado, la teoría de las probabilidades, es decir, la

teoría de los fenómenos aleatorios para considerar el efecto de los factores indicados sobre la magnitud que se mide. Con tal concepción la influencia de los erroes accidentales sobre el resultado de las mediciones se puede estimar cuantitativamente mediante la estadística matemática, ciencia encargada de aplicar los métodos de las probabilidades en las diferentes ramas de las ciencias, en particular, en el tratamiento de los resultados de las observaciones. Por eso, el error accidental a veces se llama también estadístico. Más adelante se demostrará que la dependencia entre el error accidental ε_{acc} y el número de mediciones n tiene la forma

$$\varepsilon_{acc} \sim 1/\sqrt{n}.$$

Por lo tanto, al aumentar el número de observaciones el error accidental puede ser una magnitud tan pequeña como se quiera.

La clasificación de los errores en sistemáticos y accidentales, antes expuesta, es puramente convencional y justa sólo para un experimento concreto, cuando el conjunto de mediciones está determinado. Ilustremos esto en un ejemplo.

Supongamos que a disposición del experimentador se tiene un termómetro con escala establecida erróneamente. En tal caso, a pesar de la posible alta reproductibilidad de los resultados de mediciones individuales, es decir, la pequeñez del error accidental, el resultado final de la medición de la temperatura de un cuerpo cualquiera se diferenciará considerablemente del verdadero. Aquí, el error instrumental actúa como un error sistemático típico. Empero, si el experimentador tiene un conjunto de termómetros de igual o, mejor, de distinto tipo, y la medición de la temperatura del cuerpo se realiza con todos estos termómetros, el defecto instrumental indicado del aparato de medida puede considerarse como una magnitud aleatoria.

El ejemplo expuesto demuestra claramente que un mismo error en un conjunto de mediciones (cuando para medir la temperatura se utiliza un sólo termómetro) actúa como sistemático, y en otro (al utilizar en las mismas condiciones varios termómetros de tipo análogo o diferente), como accidental. Por lo tanto, si la fuente del error sistemático se conoce y no se puede eliminar, la influencia del factor que provoca ese error sobre el resultado de las mediciones siempre se puede considerar estadísticamente. Para ello es necesario planificar el experimento de manera que ese factor actúe de un modo fortuito.

De lo examinado se deduce que los errores, tanto sistemático como accidental, se pueden hacer, al menos en principio, de una magnitud tan pequeña como se quiera. Por eso, a primera vista puede parecer que la precisión de las mediciones, realizadas en los aparatos dados y en condiciones determinadas, se puede aumentar ilimitadamente y obtener en el límite el valor real de la magnitud que se mide. Sin embargo, esto no es así.

Cada aparato de medida, independiente de la clase de precisión, tiene un intervalo de sensibilidad determinado, es decir, el menor valor de la magnitud que se mide y que el aparato está en condiciones de discriminar. Este intervalo de sensibilidad limita el poder resolutivo del aparato. Debido a esto, eliminando o disminuyendo sucesivamente la magnitud de los errores sistemáticos y aumentando el número de mediciones el error total de las mediciones no tiende a cero, sino a un cierto número constante, caracterizado por el intervalo de sensibilidad del aparato de medida El gran físico y matemático H. Poincaré expresó esta particularidad del error de las mediciones declarando: "Si medimos la longitud de un metro aunque sea millones y millones de vesec; ¡nunca obtendremos la longitud dada con la precisión de hasta un micrón!"

De aquí, la importante deducción para la práctica respecto a que es irremediable y sin sentido tratar de compensar la posibilidad limitada de los mismos aparatos de medida por eliminación o disminución de los errores sistemáticos o bien por el aumento ilimitado del número de mediciones. Indudablemente, un aumento determinado, y a veces considerable, de la precisión de las mediciones se puede lograr mediante el perfeccionamiento de la metódica de las mediciones. Sin embargo, para obtener un valor, bastante más alto en precisión, de la magnitud que se mide es necesario utilizar un aparato de clase más alta o recurrir a un método de medición basado en otros principios. No existe otro camino. El aumento de la clase de precisión de los aparatos de medida presenta, naturalmente, exigencias mucho más altas a la constancia de las condiciones externas, en las cuales se realizan las mediciones (por ejemplo, la temperatura al medir una resistencia eléctrica o una longitud). Sin observar estos requisitos, en general no se puede lograr el aumento de la precisión.

Sobre la teoría de los errores accidentales. La teoría de los errores accidentales ha sido desarrollada en los trabajos de un gran número de eminentes científicos, entre los que cabe citar Newton, Laplace, Legendre, Gauss, Chébishev, Márkov, Krilov y muchos otros. Esta teoría, además de la noción sobre el carácter accidental (casual o fortuito), se basa en una serie de postulados y principios, cuya certeza o singularidad no siempre es evidente. Esta situación provocó, entre paréntesis, la siguiente observación burlona de H. Poincaré respecto a algunos postulados de la teoría clásica de los errores: "Los experimentadores consideran estos postulados como estrictamente demostrados por los matemáticos, mientras que los matemáticos los consideran justificados experimentalmente". La importancia de esta cuestión, para la correcta comprensión de los métodos estadísticos de valoración de la magnitud buscada según los resultados de las mediciones y el error accidental de su determinación, hace imprescindible un breve examen de la misma.

La base para el uso del postulado de accidentalidad, al tratar los resultados de las observaciones, es el hecho bien conocido de que a pesar de las oscilaciones de los resultados de observaciones individuales en mediciones repetidas, en ellos aparece una ley determinada, que lleva el nombre de estabilidad estadística. Esta ley consiste en que el resultado o valor medio de un número grande (en el límite, infinitamente grande) de observaciones es prácticamente una magnitud no aleatoria, independiente de la influencia de factores individuales. El enorme conjunto de material experimental acumulado hasta hoy día atestigua la argumentación y la conveniencia del método de probabilidad del examen de los resultados de las observaciones.

En principio, el postulado de accidentalidad o casualidad de cada resultado individual de las mediciones y la postulación o la determinación experimental de la ley de distribución de la magnitud aleatoria correspondiente es suficiente para el tratamiento estadístico completo de los resultados de las observaciones, en particular, para obtener una apreciación óptima del valor de la magnitud que se mide, el error accidental de su determinación, así como para verificar si las diferentes hipótesis que interesan al experimentador con respecto a la magnitud que se mide corresponden al ensayo. Sin embargo, en la teoría clásica de los errores se incluye suplementariamente una serie más de postulados, entre los cuales, antes que nada, hay que distinguir los postulados de la media aritmética como el valor más probable de la magnitud que se mide, de la dependencia de la probabilidad de errores individuales sólo de su magnitud y, por último, de que la mejor aproximación a los parámetros buscados de cualquier dependencia funcional será aquella para la cual la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores observados y calculados de la función es mínima. Mediante estos postulados y la hipótesis suplementaria, estrechamente vinculada con ellos, sobre la ley normal de distribución de los errores (ley de propagación de errores) de las observaciones, se logró elaborar esquemas matemáticos, cómodos y relativamente sencillos, para estimar los valores de las magnitudes que se miden, los parámetros de las dependencias funcionales y sus errores accidentales, así como desarrollar la teoría de verificación de las hipótesis estadísticas, la teoría de planificación del experimento, etc.

El conjunto de material experimental acumulado actualmente permite afirmar que los postulados de la teoría clásica de los errores junto con la hipótesis sobre la ley normal de distribución de los errores de las observaciones realmente, en la mayoría de los casos, conduce a valores razonables de las magnitudes que se miden. Sin embargo, desde el punto de vista teórico existen otros postulados argumentados en los que también se puede basar el modelo matemático para el tratamiento de los resultados de las observaciones. Así, para estimar los parámetros de una depen-

dencia funcional cualquiera según los datos experimentales, se pueden utilizar una serie de postulados relacionados con la minimización de una cierta combinación distinta de las desviaciones de los valores de la función hallados experimentalmente con respecto a los calculados teóricamente, por ejemplo, la suma mínima de los módulos de las desviaciones o la suma de los cuadrados de las distancias desde los puntos experimentales hasta la curva buscada etc.

De este modo, en el tratamiento estadístico de los resultados de las observaciones el modelo matemático se puede basar en distintos postulados. Sin embargo, en principio no es posible demostrar que cualquiera de los postulados lleva al procedimiento matemático que dé los valores más próximos a la verdad de la magnitud que se mide o las estamaciones de los parámetros de la dependencia funcional estudiada. Y si los postulados de la teoría clásica de los errores han obtenido en la estadística matemática la más amplia difusión esto ha ocurrido sólo porque los esquemas matemáticos relacionados con ellos, resultaron más simples y convenientes para el cálculo, que los esquemas basados en otros postulados. No menos importante es el hecho de que estos postulados permiten de una manera simple normalizar la fórmula de representación de los resultados de las observaciones, lo que es importante al comparar los resultados de las mediciones de distintos autores, los datos obtenidos en diferentes condiciones, así como para el tratamiento ulterior de los resultados del experimento (por ejemplo, para hallar las leyes de las propiedades que se estudian). Naturalmente, todas las deducciones referentes a la magnitud que se mide son ciertas sólo en la medida en que el modelo matemático, en el que se basa el tratamiento de los resultados de las observaciones, responde a la verdad.

En resumen, cabe decir lo siguiente. Los distintos métodos matemáticos de tratamiento de los datos experimentales permiten sólo hacer determinadas deducciones con respecto a la magnitud que se mide o al fenómeno que se estudia cuando se introducen determinados postulados. Sin embargo, por más poderosos que sean, de por sí son impotentes si la medición se ha realizado con negligencia, sin prolijidad, sin observar los requisitos elementales de las metodologías. Esta conclusión ha sido expresada con justeza y metafóricamente por el famoso naturalista inglés T. Huxley. En uno de sus informes, polemizando con William Thomson (lord Kelvin) dijo: "La matemática se puede comparar con un molino de mecanismo perfecto, que muele todo lo que se quiera hasta cualquier fineza; no obstante, lo que Ud. obtiene depende de lo que echa, y tanto un molino maravilloso del mundo no nos da harina de trigo del armuelle, como de páginas de fórmulas Ud. no obtendrá un resultado determinado de datos dudosos".

CAPITULO I

MAGNITUDES ALEATORIAS Y SUS CARACTERISTICAS

§ 1. Función de distribución de la magnitud aleatoria

Supongamos que se realizan observaciones de una magnitud aleatoria, debido a las cuales ésta toma ciertos valores posibles, es decir, las realizaciones de la magnitud aleatoria. Estos valores posibles pueden formar una serie discreta o llenar completamente cierto intervalo, es decir, pueden ser continuos. De acuerdo a esto se distinguen las magnitudes aleatorias discretas (discontinuas) y continuas.

Examinemos en primer lugar las magnitudes aleatorias discretas. Por ejemplo, el resultado de las mediciones de la radioactividad de un preparado mediante un contador Geiger — Müller será una magnitud aleatoria discreta. En este caso las mediciones consisten en registrar el número de lecturas del contador en un tiempo determinado. Evidentemente, este número sólo puede ser entero: 0, 1, 2, ..., es decir, los valores posibles de la magnitud aleatoria forman una serie discreta (discontinua).

Lo característico del valor posible de una magnitud aleatoria discreta es la probabilidad de su aparición durante las observaciones. Si entre los valores posibles de una magnitud aleatoria discreta y las probabilidades de su aparición se puede establecer una relación matemática determinada, ésta se denomina ley de distribución de la magnitud aleatoria. La ley de distribución es la característica más importante y completa de la magnitud aleatoria.

Las magnitudes aleatorias las vamos a designar con letras mayúsculas, y sus valores posibles, respectivamente con letras minúsculas.

Supongamos que la magnitud aleatoria discreta X toma la serie de valores posibles $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Una de las formas de plantear la ley de distribución será, por ejemplo, la indicación de las probabilidades $P(X = x_1)$, $P(X = x_2)$, ..., $P(X = x_n)$ de sus valores posibles, que componen la serie de distribución de la magnitud aleatoria discreta. Esta serie es una característica de la magnitud aleatoria discreta.

Pasemos ahora a examinar las magnitudes aleatorias continuas. Por ejemplo, la indicación de la aguja de un galvanómetro al medir la intensidad de corriente de un circuito eléctrico es una

magnitud aleatoria continua. Aunque el conjunto de estas indicaciones, durante las mediciones, siempre forma una serie discreta, la magnitud aleatoria respectiva es continua, puesto que sus realizaciones pueden tomar cualquier valor en un cierto intervalo.

La magnitud aleatoria, que toma una serie continua de valores posibles, tiene una particularidad especial, consistente en que no se puede indicar o siquiera numerar sucesivamente todos sus valores posibles, dados en un intervalo arbitrario. Sin embargo, también en este caso existe una ley, a la que se somete la distribución de las probabilidades de la magnitud aleatoria continua. Sólo que su forma se diferenciará de la examinada antes para la magnitud aleatoria discreta.

Función integral de distribución de la magnitud aleatoria. En lugar de indicar las probabilidades $R(X = x)$ de los valores individuales de la magnitud aleatoria en el caso general es conveniente examinar la probabilidad $R(X < x)$ de un suceso, consistente en que la magnitud aleatoria X en las observaciones toma un valor menor que un cierto número real x. Esta probabilidad es una cierta función de x

$$P(X < x) = F(x) \qquad (I.1)$$

y se llama *función de distribución de las probabilidades de la magnitud aleatoria o función integral de distribución.* La función $F(x)$ es una característica de la magnitud aleatoria, que toma tanto la serie discreta como la serie continua de valores posibles.

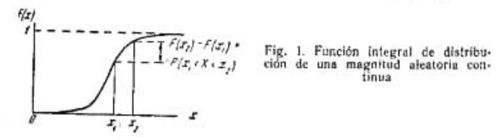


Fig. 1. Función integral de distribución de una magnitud aleatoria continua

Enumeremos sin demostración las propiedades fundamentales de la función $F(x)$.

1. $F(x) \geqslant 0$, es decir, la función $F(x)$ no es negativa (como toda probabilidad).
2. Si $x_2 > x_1$, tendremos que $F(x_2) > F(x_1)$, es decir, $F(x)$ es una función no decreciente de su argumento.
3. $F(-\infty) = 0$.
4. $F(+\infty) = 1$.

Como ejemplo, en la fig. 1 se muestra la gráfica de una de las funciones integrales de distribución de una magnitud aleatoria continua.

En las aplicaciones prácticas de la estadística matemática, a la par de $P(X < x)$ presenta interés la probabilidad $P(X > x)$

del suceso opuesto, consistente en que la magnitud aleatoria X toma un valor mayor que cierto número real x. En la teoría de las probabilidades se demuestra que la suma de las probabilidades de los sucesos opuestos es igual a la unidad. Por eso,

$$P(X > x) = 1 - P(X < x) = 1 - F(x) \qquad (1.2)$$

Mediante la función integral de distribución $F(x)$ se halla fácilmente la probabilidad de que la magnitud aleatoria X se encuentre en un intervalo cualquiera de valores posibles.

Tomemos sobre el eje de abscisas dos puntos x_1 y x_2, y para certeza supongamos que $x_2 > x_1$ (véase la fig. 1). De acuerdo a la fórmula (1.1) se puede escribir

$$\begin{aligned} P(X < x_1) &= F(x_1), \\ P(X < x_2) &= F(x_2). \end{aligned} \qquad (1.3)$$

Hallamos la probabilidad de que la magnitud aleatoria X se encuentre durante las observaciones en el intervalo de x_1 a x_2, además, para comodidad al comenzar las demostraciones incluimos el extremo izquierdo x_1 en el intervalo que examinamos. Puesto que el suceso, consistente en que $X < x_2$, es igual a la suma de dos sucesos incompatibles (es decir, sucesos que no pueden ocurrir simultáneamente) $X < x_1$ y $x_1 \leqslant X < x_2$, por el teorema de la suma de las probabilidades para sucesos incompatibles

$$P(X < x_2) = P(X < x_1) + P(x_1 \leqslant X < x_2),$$

de donde

$$P(x_1 \leqslant X < x_2) = P(X < x_2) - P(X < x_1) = F(x_2) - F(x_1). \qquad (1.4)$$

A continuación vamos a disminuir ilimitadamente el intervalo (x_1, x_2), tendiendo el punto x_2 al punto x_1. En el límite cuando $x_2 = x_1$ obtenemos la probabilidad de que la magnitud aleatoria X en las observaciones tome un cierto valor x_1

$$\lim_{x_2 \to x_1} P(x_1 \leqslant X < x_2) = \lim_{x_2 \to x_1} [F(x_2) - F(x_1)] = P(X = x_1). \qquad (1.5)$$

La fórmula (1.5) indica que la probabilidad $P(X = x_1)$ depende de las propiedades de la función integral de distribución en el punto x_1. Si en ese punto la función $F(x)$ es discontinua, la probabilidad $P(X = x_1)$ es igual al salto de la función integral de distribución en ese punto. Si, por el contrario, en ese punto la función $F(x)$ es continua,

$$\lim_{x_2 \to x_1} [F(x_2) - F(x_1)] = 0,$$

de donde se deduce que

$$P(X = x_1) = 0. \qquad (1.6)$$

Basándose en las propiedades de la función integral de distribución se puede dar una definición más precisa de la magnitud aleatoria continua. Si la función integral de distribución es continua y diferenciable en todos los puntos, su correspondiente magnitud aleatoria será continua. En tal caso, partiendo de esta definición y de la igualdad (I.6) se puede formular el siguiente postulado: *la probabilidad de cualquier valor individual de una magnitud aleatoria continua es igual a cero.* Esto se debe a que el planteo de la ley de distribución de una magnitud aleatoria continua mediante las probabilidades $P(X = x)$ de sus valores posibles, es decir, de la serie de distribución, no tiene sentido.

Los resultados de las observaciones físico-químicas, al tratamiento de los cuales está dedicada la presente obra, son también magnitudes aleatorias continuas. Por eso las magnitudes aleatorias, que toman la serie discreta de valores posibles, y las funciones de distribución correspondientes a ellas, en adelante no se examinarán.

De la igualdad (I.4) se deduce que la probabilidad de que la magnitud aleatoria continua X se encuentre en el intervalo (x_1, x_2) es igual a (de acuerdo a la (I.6) ahora se puede excluir el extremo (límite) izquierdo del intervalo)

$$P(x_1 < X < x_2) = F(x_2) - F(x_1). \qquad (I.7)$$

En consecuencia, la probabilidad de que la magnitud aleatoria continua, al observar sus realizaciones, se encuentre en un cierto intervalo, es igual al incremento de la función integral de distribución correspondiente a ella en este intervalo (véase la fig. 1).

Función de la densidad de probabilidad de una magnitud aleatoria. Frecuentemente, en la práctica, en lugar de la función integral de distribución de la magnitud aleatoria continua se utiliza la función diferencial de distribución o la función de la densidad de probabilidad. Esta función se establece del siguiente modo.

Utilizando la (I.7) escribimos la probabilidad del suceso consistente en que la magnitud aleatoria X esté en el intervalo de longitud Δx

$$P(x < X < x + \Delta x) = F(x + \Delta x) - F(x). \qquad (I.8)$$

Dividamos ambos miembros de esta igualdad por Δx y pasemos al límite para $\Delta x \to 0$

$$\lim_{\Delta x \to 0} \left[\frac{P(x < X < x + \Delta x)}{\Delta x} \right] = \lim_{\Delta x \to 0} \left[\frac{F(x + \Delta x) - F(x)}{\Delta x} \right]. \qquad (I.9)$$

La magnitud del primer miembro de la igualdad (I.9) se llama *densidad de probabilidad de una magnitud aleatoria continua o función diferencial de distribución.* La designaremos por $\varphi(x)$

$$\varphi(x) = \lim_{\Delta x \to 0} \left[\frac{P(x < X < x + \Delta x)}{\Delta x} \right] \qquad (I.10)$$

Puesto que el segundo miembro de la igualdad (I.9) es, evidentemente, la primera derivada de la función integral de distribución en el punto x, la (I.9) se puede escribir

$$\varphi(x) = F'(x). \qquad (I.11)$$

La correlación (I.11) expresa la función de la densidad de probabilidad mediante la derivada de la función integral de distribución. Cabe señalar que la densidad de probabilidad a diferencia de la probabilidad es la magnitud de dimensión (de acuerdo a la definición (I.10) su dimensionalidad es inversa a la dimensionalidad de la magnitud aleatoria X).

Como ejemplo, en la fig. 2 se muestra la gráfica de una de las funciones de la densidad de probabilidad. Mediante la función

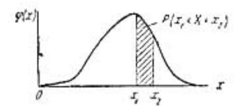


Fig. 2. Función de la densidad de probabilidad de una magnitud aleatoria. El área rayada representa la probabilidad $P(x_1 < X < x_2)$

$\varphi(x)$ se determina fácilmente la probabilidad de que la magnitud aleatoria caiga en cualquier intervalo dado.

Integremos ambos miembros de la igualdad (I.11) entre los límites de x_1 y x_2

$$\int_{x_1}^{x_2} \varphi(x)\,dx = \int_{x_1}^{x_2} F'(x)\,dx = F(x_2) - F(x_1). \qquad (I.12)$$

En tal caso, utilizando la (I.7) obtendremos

$$P(x_1 < X < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} \varphi(x)\,dx. \qquad (I.13)$$

De este modo, la probabilidad de que la magnitud aleatoria toma cualquier valor en el intervalo dado de x_1 a x_2, gráficamente es igual al área limitada por el eje de abscisas, la curva $\varphi(x)$ y las dos ordenadas correspondientes a los puntos x_1 y x_2 (véase la fig. 2).

En las aplicaciones de la estadística matemática al tratamiento de los resultados de las observaciones frecuentemente se tropiezan con las funciones $\varphi(x)$, simétricas respecto de la ordenada de abscisa $x = 0$. En este caso, la probabilidad de que la magnitud aleatoria X caiga en el intervalo, situado simétrica-

mente con respecto al punto $x = 0$, se determina por la siguiente expresión

$$P(-x_1 < X < x_2) = P(|X| < x_1) = \int_{-x_1}^{x_1} \varphi(x)\,dx = 2\int_{0}^{x_1} \varphi(x)\,dx. \tag{I. 14}$$

La relación (I. 11) entre la función de la densidad de probabilidad y la función integral de distribución se puede escribir también en forma integral. Puesto que por definición

$$F(x) \equiv P(X < x) \equiv P(-\infty < X < x),$$

utilizando la (I. 13), obtendremos

$$F(x) = \int_{-\infty}^{x} \varphi(z)\,dz \tag{I. 15}$$

(para evitar confusiones aquí designamos la variable de integración con otra letra). Por lo tanto, en la gráfica de la curva de la

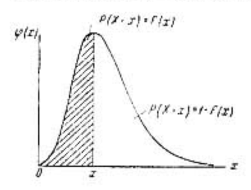


Fig. 3. Función de la densidad de probabilidad de una magnitud aleatoria. El área rayada representa la función integral de distribución de la magnitud aleatoria

densidad de probabilidad la función $F(x)$ se determina por el área de la curva $\varphi(x)$, que se encuentra a izquierda del punto x (véase la fig. 3, área rayada).

De las propiedades de la función integral de distribución y de la igualdad (I. 15) se deduce la siguiente propiedad de la función de la densidad de probabilidad:

$$1)\quad \varphi(x) \geqslant 0,$$

es decir, $\varphi(x)$ es una función no negativa;

$$2)\quad \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x)\,dx = 1.$$

De la propiedad 2, así como de las Ecs. (I. 2) y (I. 15), se deduce que el área de la curva $\varphi(x)$, ubicada a la derecha del punto x, numéricamente es igual a la probabilidad $P(X > x)$

(véase la fig. 3). De ordinario, la propiedad 2 se llama condición de normalización de la función de la densidad de probabilidad.

Para las funciones integrales (raramente diferenciales) de distribución de las magnitudes aleatorias, que se encuentran en distintas aplicaciones de la estadística matemática, se han compuesto tablas que facilitan el uso práctico de estas funciones. En el § 1 del capítulo II (ejemplos II. 1 y II. 2) se exponen ejemplos de hallazgo de las probabilidades de que una magnitud aleatoria caiga en un intervalo cualquiera, según una magnitud dada del intervalo.

Determinación de la magnitud del intervalo en el que puede hallarse la magnitud aleatoria. En la práctica, al tratar los resultados de las observaciones, frecuentemente se hace necesario resolver el problema inverso: conforme a la probabilidad dada y la

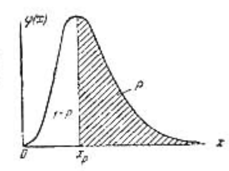


Fig. 4. Función de la densidad de probabilidad de una magnitud aleatoria. El área rayada corresponde a la probabilidad $R(X < x_p)$

conocida ley de distribución hallar la magnitud del intervalo, en el que puede resultar la magnitud aleatoria.

Examinemos la fig. 4. Si la curva $\varphi(x)$ está dada, la probabilidad fijada p (área rayada) responde a un valor determinado de la abscisa x_p, cuya ordenada limita a la izquierda el área dada. Puesto que la probabilidad p se ha elegido de manera que corresponda al área dispuesta a la derecha de la ordenada de abscisa x_p, la ecuación que determina el valor numérico de x_p tendrá la forma (véase la Ec. (I. 2))

$$p = P(X > x_p) = 1 - F(x_p) \qquad (I.\ 16)$$

o en otra forma (véase la Ec. (I. 13))

$$p = \int_{x_p}^{\infty} \varphi(x)\, dx. \qquad (I.\ 17)$$

A fin de facilitar los cálculos prácticos para las magnitudes de x_p, determinadas por distintas funciones de distribución, se han compuesto tablas.

Las magnitudes x_p determinan los límites del intervalo, en el que con la probabilidad dada debe encontrarse la magnitud aleatoria examinada.

Supongamos que la probabilidad de que la magnitud aleatoria X caiga en cierto intervalo de valores posibles es igual a α (véase la fig. 5, área rayada). Tendremos que

$$P(x_{p_1} < X < x_{p_2}) = \alpha. \qquad (I.18)$$

Para hallar los límites del intervalo buscado hay que determinar las abscisas x_{p_1} y x_{p_2} correspodientes a las probabilidades p_1 y p_2, relacionadas con la probabilidad dada α. De las fórmulas

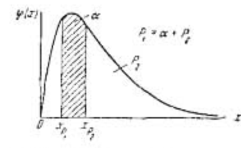


Fig. 5. Función de la densidad de probabilidad de una magnitud aleatoria. El área rayada corresponde a la probabilidad dada de que la magnitud aleatoria caiga en un cierto intervalo de valores posibles

(I.7) y (I.16) se deduce que entre las probabilidades p_1, p_2 y α existe la siguiente correlación

$$P(x_{p_1} < X < x_{p_2}) = F(x_{p_2}) - F(x_{p_1}) = 1 - p_2 - (1 - p_1) = \alpha,$$

es decir,

$$p_1 - p_2 = \alpha. \qquad (I.19)$$

De aquí que en el caso general la función de distribución y la probabilidad de que la magnitud aleatoria caiga en un cierto intervalo no fijan unívocamente la magnitud de este intervalo, puesto que las probabilidades p_1 y p_2, que definen las abscisas de los límites del intervalo x_{p_1} y x_{p_2}, no pueden ser halladas por separado conforme a la magnitud dada de α. Por eso, para hallar la magnitud del intervalo según la probabilidad dada de que la magnitud aleatoria caiga en él, requiere en el caso general la introducción de una condición suplementaria, que permita determinar las probabilidades p_1 y p_2, y por lo tanto, los puntos límites del intervalo x_{p_1} y x_{p_2}.

Sin embargo, en un caso particular, que tiene importante valor práctico, el intervalo de los valores posibles de la magnitud aleatoria se determina unívocamente por la probabilidad α. Este caso se produce cuando la función $\varphi(x)$ es simétrica con respecto a la ordenada de abscisa $x = 0$, y el intervalo está dispuesto simétricamente respecto de esa ordenada (véase la fig. 6). Debido a la simetría y a la condición de normalización de la función de la densidad de probabilidad se producen las correlaciones evidentes

$$p_2 = \frac{1 - \alpha}{2}, \qquad (I.20)$$

$$x_{p_1} = -x_{p_2}. \qquad (I.21)$$

Esto permite escribir la correlación (I. 18) de la siguiente manera:

$$p\left(-x_{\frac{1-\alpha}{2}} < X < x_{\frac{1-\alpha}{2}}\right) = \alpha. \qquad (I.\,22)$$

La fórmula (I.22) demuestra que los puntos límites del intervalo buscado $-x_{\frac{1-\alpha}{2}}$ y $x_{\frac{1-\alpha}{2}}$, y por lo tanto, el mismo intervalo de valores de la magnitud aleatoria, en el caso examinado, se determinan unívocamente por la función de distribución y la probabilidad α.

Al hallar prácticamente el intervalo de valores de la magnitud aleatoria con función de distribución simétrica en las tablas

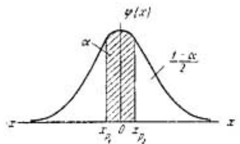


Fig. 6. Función simétrica de la densidad de probabilidad de una magnitud aleatoria. El área rayada corresponde a la probabilidad dada de que la magnitud aletoria caiga en un cierto intervalo de valores posibles, dispuesto simétricamente con respecto al punto $x = 0$

estadísticas (en particular, en la tabla 2 del Suplemento) se han tabulado para comodidad los valores de $x_{p'}$ correspondientes a la probabilidad

$$p' = P(|X| > x_{p'}). \qquad (I.\,23)$$

Se aprecia fácilmente que

$$P(|X| > x_{p'}) = P(X < -x_{p'}) + P(X > x_{p'}) = 2P(X > x_{p'}) = 2p,$$

tendremos que

$$p' = 2p. \qquad (I.\,24)$$

De aquí se deduce que los valores numéricos de $x_{p'}$, en este caso se determinan por la probabilidad dos veces mayor que la anterior. Para el uso prácito, es conveniente este modo de determinación, puesto que en lugar de la Ec. (I. 22) se puede utilizar la correlación

$$P(-x_{1-\alpha} < X < x_{1-\alpha}) = \alpha, \qquad (I.\,25)$$

es decir, los puntos límites del intervalo de valores de la magnitud aleatoria se determinarán por las magnitudes $-x_{1-\alpha}$ y $x_{1-\alpha}$ más simples; además, α es la misma probabilidad que antes.

En el cap. II se da un ejemplo concreto (ejemplo II. 3) de cómo hallar la magnitud del intervalo de valores posibles de una magnitud aleatoria por la probabilidad dada de que caiga en su intervalo.

§ 2. Algunas características de las magnitudes aleatorias

Son importantes características de las magnitudes aleatorias: 1) cierto número, alrededor del cual se agrupan los valores posibles de una magnitud aleatoria y 2) la medida de dispersión de estos valores con respecto a este número. La posición del centro de agrupación de los valores posibles de la magnitud aleatoria y su dispersión alrededor del centro se puede caracterizar por distintos medios. Entre las definiciones de estas magnitudes nosotros veremos las más frecuentemente utilizadas en la práctica, *el valor medio de la magnitud aleatoria y su dispersión (o la desviación cuadrática media)*.

Antes de examinar las características enumeradas de las magnitudes aleatorias, hay que aclarar el significado de algunos conceptos utilizados en la estadística matemática al describir las magnitudes aleatorias muestrales.

Características generales y muestrales de una magnitud aleatoria. El fenómeno de estabilidad estática de los resultados de las observaciones, como ya se indicó en la "Introducción", se produce sólo para un número grande de mediciones (en el límite, infinitamente grande). Este hecho constituye el contenido de la conocida ley de los grandes números. Sin embargo, en la mayoría de los experimentos hay que obrar sólo con un número limitado (generalmente pequeño) de observaciones. Debido a la ley de casualidad ciertas magnitudes, determinadas por un número pequeño de observaciones, en general, pueden no coincidir con las magnitudes, calculadas por un número grande de observaciones, realizadas en las mismas condiciones. Por eso, para diferenciar la característica de una magnitud aleatoria, hallada por un número suficientemente grande (en el límite, infinitamente grande) y un número pequeño de observaciones, en la estadística matemática se introducen los conceptos de *conjunto general abstracto*, compuesto de todas las observaciones imaginables en las condiciones dadas, y de *muestra* (de selección) representado por un conjunto limitado de observaciones. De acuerdo a esto se distinguen las *características muestrales* de una magnitud aleatoria, halladas por un número limitado de observaciones (a elección) y dependientes de este número, y, correspondientes a ellas, las *características del conjunto general*, independientes del número de observaciones. En este caso las características muestrales se consideran como estimación de las respectivas características en el conjunto general. Lo esencial es que las características muestrales de una magnitud aleatoria, a diferencia de las generales, son magnitudes aleatorias.

Aclaremos los conceptos de conjunto general, muestra y estimación de la característica general de una magnitud aleatoria en un ejemplo elemental. Examinemos la producción de una fáb-

rica que elabora utensilios químicos (por ejemplo, matraces). Todos los matraces de la construcción dada, producidos por la fábrica en un intervalo de tiempo determinado, representan un conjunto general. Un cajón de matraces de esta construcción, recibido por el consumidor, es una muestra casual del conjunto general. El volumen medio de un matraz del cajón, sin ser el volumen medio de los matraces de todo el lote, es la estimación para esta característica del conjunto general.

De acuerdo con la regla corriente las caractirísticas muestrales de una magnitud aleatoria las vamos a designar por letras latinas, y sus características correspondientes del conjunto general, por letras griegas. Por comodidad, convendremos en que en adelante, en una serie de casos, designaremos con una misma letra minúscula tanto el símbolo de la magnitud aleatoria como el conjunto de sus valores posibles.

Al determinar las características de las magnitudes aleatorias del conjunto general es importante el concepto de esperanza matemática.

Esperanza matemática de una magnitud aleatoria. Para generalizar veamos al principio la esperanza matemática de la función de una magnitud aleatoria. Supongamos tener la magnitud aleatoria x y una cierta función suya $y(x)$. Introduzcamos la siguiente definición. Si $\varphi(x)$ es una función de la densidad de probabilidad de la magnitud aleatoria x, llamaremos *esperanza matemática* de la función $y(x)$ a la expresión

$$M\{y(x)\} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} z(y)\,\varphi(x)\,dx}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \varphi(x)\,dx} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} y(x)\,\varphi(x)\,dx. \qquad (I.26)$$

La esperanza matemática expresa el promedio de cierta función $y(x)$ mediante la ley de distribución del argumento, dado por la función de la densidad de probabilidad $\varphi(x)$. Por eso, la Ec. (I.26) se llama también *valor medio de la función para el conjunto general* o simplemente *media general de la función*. Esto es un cierto número.

La esperanza matemática $M\{x\}$ de la magnitud aleatoria x puede obtenerse como un caso particular de la fórmula (I.26), si en ella ponemos $y(x) = x$,

$$M\{x\} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} x\varphi(x)\,dx. \qquad (I.27)$$

Veamos sin demostración algunas propiedades de la esperanza matemática de una magnitud aleatoria.

1. Si c es un número constante (magnitud no aleatoria), tendremos que

$$M\{c\}=c \qquad (I.28)$$

$$M\{cx\}=cM\{x\}. \qquad (I.29)$$

2. Si la magnitud aleatoria x es la suma de n magnitudes aleatorias independientes

$$x=x_1+x_2+\ldots+x_n,$$

la esperanza matemática de la suma de varias magnitudes aleatorias es igual a la suma de las esperanzas matemáticas de los sumandos

$$M\{x\}=M\{x_1\}+M\{x_2\}+\ldots+M\{x_n\}. \qquad (I.30)$$

3. Si la magnitud aleatoria y es una cierta función no lineal de n magnitudes aleatorias independientes

$$y=f(x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_n),$$

que varía poco en intervalos pequeños de variación de los argumentos, para la esperanza matemática $M\{y\}$ tiene lugar la fórmula aproximada

$$M\{y\}=f(M\{x_1\},\ M\{x_2\},\ \ldots,\ M\{x_n\}). \qquad (I.31)$$

Media general de una magnitud aleatoria. *El valor mdio de la magnitud aleatoria x para el conjunto general (media general) μ se determina como la esperanza matemática de una magnitud aleatoria, es decir,*

$$\mu=M\{x\}, \qquad (I.32)$$

donde $M\{x\}$ se expresa por la fórmula (I. 27).

Media muestral de una magnitud aleatoria. *La característica muestral, correspondiente a la Ec.* (I. 32), *de la magnitud aleatoria x es el valor medio de los valores observados $x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_n$ de la magnitud aleatoria, es decir,*

$$\bar{x}=\frac{x_1+x_2+\ \ldots\ +x_n}{n}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i, \qquad (I.33)$$

que se llama también media aritmética. Cabe hacer notar que todas las propiedades de la esperanza matemática, y, por lo tanto, también de la media general de la magnitud aleatoria, son válidas para la media muestral. Por ejemplo, la propiedad 3, que utilizaremos en adelante, se escribe del siguiente modo. Si y es una función no lineal de n magnitudes aleatorias independientes

$$y=f(x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_n),$$

su media muestral se expresa aproximadamente por la fórmula

$$\bar{y}=f(\bar{x}_1,\ \bar{x}_2,\ \ldots,\ \bar{x}_n). \qquad (I.34)$$

Dispersión general de une magnitud aleatoria. *La dispersión $\sigma^2(x)$ de la magnitud aleatoria x para el conjunto general (dispersión general) se determina como la media general de los cuadrados de sus desviaciones posibles respecto de la media general μ, es decir, como la esperanza matemática de la función $y = (x-\mu)^2$:*

$$\sigma^2(x) = M\{(x-\mu)^2\} = \int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^2 \varphi(x)\, dx, \qquad (I.35)$$

donde $\varphi(x)$ es la función de la densidad de probabilidad de la magnitud aleatoria. El valor positivo de la raiz cuadrada de la dispersión, es decir, $\sigma(x)$, se llama desviación cuadrática media general o desviación característica o normal (error).

Indiquemos sin demostración una serie de propiedades de la dispersión y algunas de sus consecuencias.

1. Si c es un número constante, entonces

$$\sigma^2(c) = 0, \qquad (I.36)$$

$$\sigma^2(cx) = c^2\sigma(x). \qquad (I.37)$$

2. Si la magnitud aleatoria x es la suma algebráica de n magnitudes aleatorias independientes

$$x = x_1 + x_2 + \ldots + x_n,$$

la dispersión de la suma es igual a la suma de las dispersiones de los sumandos

$$\sigma^2(x) = \sigma^2(x_1) + \sigma^2(x_2) + \ldots + \sigma^2(x_n). \qquad (I.38)$$

La fórmula (I.38) se llama *ley de adición de las dispersiones.* Cabe hacer notar que la ley de adición se cumple para las dispersiones de las magnitudes aleatorias $\sigma^2(x)$, y no para las magnitudes de las desviaciones cuadráticas medias (errores) $\sigma(x)$.

3. Si la magnitud aleatoria y es una cierta función no lineal de n magnitudes aleatorias independientes

$$y = f(x_1, x_2, \ldots, x_n),$$

que varía poco en intervalos pequeños de variación del argumento, para la dispersión $\sigma^2(y)$ es válida la fórmula aproximada

$$\sigma^2(y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 \sigma^2(x_1) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 \sigma^2(x_2) + \ldots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 \sigma^2(x_n). \qquad (I.39)$$

La fórmula (I.39) se utiliza frecuentemente en la teoría de los errores para determinar el error accidental de la función por los valores de los errores accidentales de los argumentos.

A continuación veamos algunos ejemplos de utilización de las propiedades enumeradas de la dispersión.

Ejemplo I. 1. Al determinar la resistencia W por el método de compensación (de reducción a cero) se utiliza la fórmula

$$W = R\frac{1000-a}{a} = R\left(\frac{1000}{a} - 1\right),$$

donde R es una cierta resistencia patrón conocida, a es la indicación de un puente de hilo y cursor(alambre de cursor). Expresar la dispersión de la magnitud eleatoria W por la dispersión de la magnitud aleatoria a.

Tenemos que

$$\frac{\partial W}{\partial a} = -\frac{R\cdot 10^3}{a^2}.$$

Utilizando la fórmula (I. 39), expresamos la dispersión en la resistencia W por la dispersión en la indicación del puente de hilo y cursor:

$$\sigma^2(W) = \frac{R^2\cdot 10^6}{a^4}\sigma^2(a).$$

Ejemplo I. 2. Expresar la dispersión del efecto térmico de la reacción

$$NH_3 + \frac{5}{4}O_2 = NO + \frac{3}{2}H_2O_{gas},\ \Delta H$$

por la dispersión de los efectos térmicos de las reacciones

$$H_2O_{gas} = H_2O_{liq},\ \Delta H_1,$$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3,\ \Delta H_2,$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O_{liq},\ \Delta H_3,$$

$$NO = \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2,\ \Delta H_4.$$

Por la ley de Hess (ley de la constancia de la suma integral de calor) el efecto térmico de la reacción buscada se expresa por los efectos térmicos de las reacciones descritas del siguiente modo:

$$\Delta H = -\frac{3}{2}\Delta H_1 - \Delta H_2 + \frac{3}{2}\Delta H_3 - \Delta H_4.$$

Utilizando las propiedades de las dispersiones, obtendremos

$$\sigma^2(\Delta H) = \left(\frac{3}{2}\right)^2\sigma^2(\Delta H_1) + \sigma^2(\Delta H_2) + \left(\frac{3}{2}\right)^2\sigma^2(\Delta H_3) + \sigma^2(\Delta H_4).$$

De este modo, las dispersiones de las componentes de los efectos térmicos entran en la dispersión del efecto térmico total con los cuadrados de los coeficientes estequiométricos, con los cuales se combinan los correspondientes efectos térmicos componentes en la ecuación termoquímica para el efecto térmico buscado.

Ejemplo I. 3. Expresar la dispersión de la media aritmética por la dispersión de la observación única.

Supongamos que se ha realizado una serie de n observaciones de la magnitud aleatoria x y se han obtenido los siguientes valores: $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Si se efectúan varias series de observaciones semejantes, obtendremos, en general, otros conjuntos de valores: $x'_1, x'_2, \ldots, x'_n$; $x''_1, x''_2, \ldots, x''_n$, etc. Por eso, $x_1, x_2, \ldots, x_n$ de la serie de n observaciones pueden considerarse como magnitudes aleatorias con ciertas dispersiones $\sigma^2(x_1)$, $\sigma^2(x_2)$, $\ldots$, $\sigma^2(x_n)$. Puesto que esas magnitudes aleatorias aparecen al medir una misma magnitud aleatoria x, sus dispersiones se consideran naturalmente iguales

$$\sigma^2(x_1) = \sigma^2(x_2) = \ldots = \sigma^2(x_n).$$

Utilizando ahora la Ec. (I. 38) para cuando x es la media aritmética (I. 33), y empleando la propiedad (I. 37) de las dispersiones, obtenemos

$$\sigma^2(\bar{x}) = \frac{1}{n^2}[\sigma^2(x_1) + \sigma^2(x_2) + \ \ldots \ + \sigma^2(x_n)] = \frac{1}{n^2} n\sigma^2(x) = \frac{\sigma^2(x)}{n}. \tag{I. 40}$$

De aquí se deduce que la dispersión de la media aritmética es n veces menor que la dispersión de la medición única, de donde, para el error cuadrático medio, tendremos

$$\sigma(\bar{x}) = \frac{\sigma(x)}{\sqrt{n}}. \tag{I. 41}$$

Tomando $\sigma(\bar{x})$ como medida del error accidental de la media aritmética, obtenemos el siguiente resultado: *el aumento del número de determinaciones paralelas de una misma magnitud disminuye la magnitud del error accidental.* Esta propiedad del error accidental se utiliza en la práctica para aumentar la precisión del resultado de las mediciones.

Dispersión muestral de una magnitud aleatoria. *La dispersión muestral de n valores observados de la magnitud aleatoria x se determina en estadística matemática por la expresión*

$$s^2(x) = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2. \tag{I. 42}$$

Conviene hacer notar que en el denominador de la Ec. (I. 42) en lugar de n, como al determinar la media aritmética (I.33), se tiene la magnitud $n - 1$. Frecuentemente en estadística matemática surge una situación análoga al determinar las características muestrales de la magnitud aleatoria. Analicemos esta cuestión detalladamente.

A diferencia de la Ec. (I. 35) en la fórmula (I. 42) la dispersión de la magnitud aleatoria x está determinada con respecto a la

media aritmética $\bar{x}$, y no respecto de la media general μ. Este cambio en la determinación de la dispersión muestral es conveniente, puesto que en el ensayo, debido a la limitación del número de observaciones, se puede determinar solamente $\bar{x}$, mientras que de ordinario la magnitud μ permanece incógnita. Se puede demostrar que esto da lugar a lo siguiente.

Supongamos que c es un número constante arbitrario cualquiera. Transformemos el numerador de (I.42) del siguiente modo:

$$\sum_i (x_i - \bar{x})^2 = \sum_i [(x_i - c) - (\bar{x} - c)]^2 =$$
$$= \sum_i (x_i - c)^2 - 2\sum_i (x_i - c)(\bar{x} - c) + \sum_i (\bar{x} - c)^2 =$$
$$= \sum_i (x - c)^2 - 2(\bar{x} - c)\sum_i (x_i - c) + n(\bar{x} - c)^2 =$$
$$= \sum_i (x_i - c)^2 - 2(\bar{x} - c)(n\bar{x} - nc) + n(\bar{x} - c)^2 =$$
$$= \sum_i (x_i - c)^2 - 2n(\bar{x} - c)^2 + n(\bar{x} - c)^2 =$$
$$= \sum_i (x_i - c)^2 - n(\bar{x} - c)^2.$$

Por lo tanto,

$$\sum_i (x_i - \bar{x})^2 = \sum_i (x_i - c)^2 - n(\bar{x} - c)^2.$$

Pongamos ahora la constante $c = \mu$, media general de la magnitud aleatoria x. En tal caso, tendremos

$$\sum_i (x_i - \bar{x})^2 = \sum_i (x_i - \mu)^2 - n(\bar{x} - \mu)^2. \qquad \text{(I. 43)}$$

De la fórmula (I.43) se deduce que al sustituir $\bar{x}$ por μ en la definición (I.42) disminuye la suma de los cuadrados de las desviaciones. Debido a esto, conviene variar algo también el denominador, por el que se divide la suma, para compensar esta disminución. Para hallar esta magnitud corregida aplicamos la operación de esperanza matemática al primero y al segundo miembros de la fórmula (I.43) y simultáneamente transformamos el segundo miembro

$$M\left\{\sum_i (x_i - \bar{x})^2\right\} = M\left\{\sum_i (x_i - \mu)^2\right\} - nM\{\bar{x} - \mu^2\} =$$
$$= \sum_i M\{x_i - \mu)^2\} - nM\{(\bar{x} - \mu)^2\}.$$

(Al calcular la esperanza matemática del segundo miembro se utilizaron las propiedades (I.29) y (I.30) de la esperanza matemática). De acuerdo a la definición de la dispersión general (I.35), a continuación tendremos

$$M\{(x_i - \mu)^2\} = \sigma^2(x_i),$$

y de las fórmulas (I. 35) y (I. 40) se tendrá

$$M(\bar{x}-\mu)^2 = \sigma^2(\bar{x}) = \frac{\sigma^2(x)}{n}.$$

Entonces, finalmente obtendremos

$$M\left\{\sum_i (x_i-\bar{x})^2\right\} = \sum_i \sigma^2(x_i) - \frac{n\,\sigma^2(x)}{n} = n\sigma^2(x) - \sigma^2(x) = (n-1)\,\sigma^2(x),$$

es decir,

$$M\left\{\sum_i (x_i-\bar{x})^2\right\} = (n-1)\,\sigma^2(x). \qquad \text{(I. 44)}$$

La fórmula (I. 44) nos indica que si dividimos la magnitud de la suma de los cuadrados de las desviaciones $\sum_i (x_i-\bar{x})^2$ por $n-1$, tendremos

$$M\left\{\frac{\sum_i (x_i-\bar{x})^2}{n-1}\right\} = \sigma^2(x) \qquad \text{(I. 45)}$$

o sea, que si la dispersión muestral $s^2(x)$ se determina por la fórmula (I. 42), ella será una magnitud aleatoria (fortuita) con esperanza matemática, igual a la dispersión general

$$M\{s^2(x)\} = \sigma^2(x). \qquad \text{(I. 46)}$$

Las características muestrales, cuyas esperanzas matemáticas son iguales a las correspondientes características del conjunto general, en estadística matemática se llaman no mixtas.

En consecuencia, la dispersión muestral $s^2(x)$, determinada por la fórmula (I. 42), es la estimación no mixta de la correspondiente dispersión general $\sigma^2(x)$.

De este modo, la necesidad de cambiar el denominador al determinar la dispersión muestral se debe sólo a la limitación del número de observaciones. Por eso, para grandes valores de n no se hace necesario el cambio del denominador y la dispersión muestral se puede determinar por la fórmula

$$s^2(x) = \frac{\sum_i (x_i-\bar{x})^2}{n} \qquad \text{(I. 47)}$$

en lugar de la Ec. (I. 42).

Para evitar semejantes razonamientos y cálculos, al determinar ciertas características muestrales en la estadística matemática se ha introducido el concepto de *grados de libertad*.

El número de grados de libertad de la característica muestral se determina como el número entero de observaciones independientes menos el número de enlaces, que se superponen sobre los resultados de las observaciones individuales al calcular la carac-

terística examinada. Si esta definición se aplica a la dispersión muestral, determinada por la fórmula (I. 42), podemos hallar que el número de grados de libertad de esta característica debe ser $n-1$, puesto que el número total de observaciones es igual a n y en la determinación de $s^2(x)$ se ha utilizado la magnitud $\bar{x}$, que es la media aritmética de los valores observados, cuyo cálculo relaciona los resultados de las observaciones individuales con la fórmula (I. 33). De esta manera, el denominador de la fórmula (I. 42) es el número de grados de libertad de la dispersión muestral.

El valor positivo de la raíz cuadrada de la dispersión muestral $s(x)$ *se llama media cuadrática muestral, o desviación normal.*

En conclusión, cabe hacer notar que las propiedades antes enumeradas de las dispersiones generales son válidas también para las dispersiones muestrales. Así, por ejemplo, la propiedad 3, que nos será útil en adelante, se escribe del siguiente modo. Si la magnitud aleatoria y es una función no lineal de n magnitudes aleatorias independientes:

$$y = f(x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_n),$$

para la dispersión muestral $s^2(y)$ es válida la fórmula aproximada

$$s^2(y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 s^2(x_1) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 s^2(x_2) + \ \ldots\ + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 s^2(x_n). \qquad \text{(I. 48)}$$

En este caso, para el tratamiento de las mediciones reales los valores de las derivadas se calculan en los puntos iguales a las medias aritméticas de los correspondientes argumentos.

CAPITULO II

ALGUNAS DISTRIBUCIONES DE MAGNITUDES ALEATORIAS

§ 1. Distribución normal

En la teoría de las probabilidades y la estadística matemática tiene gran importancia la *ley de distribución normal* de la magnitud aleatoria, frecuentemente llamada también *ley de distribución de Gauss*. Esta ley de distribución ocupa un lugar especial, por ser fundamental tanto para la teoría clásica de los errores de las observaciones como para el tratamiento estadístico moderno de los resultados de un experimento. Además, es una ley límite para las distintas leyes de distribución de las magnitudes aleatorias. Así, por ejemplo, la distribución de Student (véase más adelante) para un gran número de grados de libertad se aproxima de modo satisfactorio por la distribución normal.

La función de la densidad de probabilidad de distribución normal se determina por la fórmula

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \qquad \text{(II. 1)}$$

para todos los valores de x comprendidos entre $-\infty$ *y* $+\infty$. Se puede demostrar que los parámetros numéricos μ y σ, que entran en la expresión analítica de la función $\varphi(x)$, concuerdan con la media general (esperanza matemática)

$$\mu = M(x)$$

y la desviación cuadrática media general

$$\sigma = \sigma(x)$$

de la magnitud aleatoria x. Por lo tanto, el parámetro μ determina la posición del centro de dispersión de la magnitud aleatoria, subordinada a la ley de distribución normal, y el parámetro σ caracteriza el grado de dispersión de esta magnitud aleatoria con respecto al centro.

La gráfica de la función de la densidad de probabilidad de distribución normal está representada en la fig. 7. Esta es una curva acampanada (curva de Gauss) simétrica con respecto a la ordenada de abscisa $x = \mu$, y que tiende asintóticamente al eje de abscisas para $x \to \pm\infty$. La forma de la curva se determina por el parámetro σ: al crecer σ la curva deviene de pendiente más suave

(achatada), extendiéndose a lo largo del eje de abscisas, puesto que el área limitada por la curva $\varphi(x)$ y el eje de abscisas debe ser de magnitud constante, igual a la unidad. Esto está ilustrado en la fig. 8, donde están representadas tres curvas de distribución normal con parámetros $\sigma_1 = 1$, $\sigma_2 = 2$ y $\sigma_3 = 4$.

En las aplicaciones prácticas de la función de distribución normal conviene más utilizar otra forma de la función de la densidad de probabilidad, que se puede obtener si se sustituyen las variables según la fórmula

$$U = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma(x)}. \qquad \text{(II. 2)}$$

Para escribir la expresión de la función de la densidad de probabilidad de la magnitud aleatoria U, hay que determinar sus

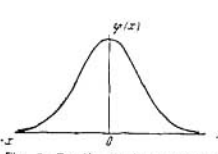


Fig. 7. Función de la densidad de probabilidad de la distribución normal

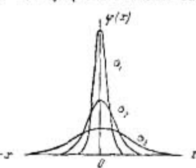


Fig. 8. Función de la densidad de probabilidad de la distribución normal con distintos valores del parámetro σ

parámetros: la esperanza matemática y la desviación cuadrática media, y sustituirlas en la (II. 2) en lugar de μ y σ.

De las propiedades de la esperanza matemática (fórmulas (I. 28)—(I. 30)) tendremos

$$M\{U\} = M\left\{\frac{\bar{x} - \mu}{\sigma(x)}\right\} = \frac{\mu - \mu}{\sigma(x)} = 0. \qquad \text{(II. 3)}$$

Análogamente, de las propiedades de la dispersión (fórmulas (I. 36)—(I. 38)) se deduce

$$\sigma^2(U) = \sigma^2\left[\frac{x - \mu}{\sigma(x)}\right] = \frac{1}{\sigma^2(x)}\sigma^2[(x - \mu)] = \frac{1}{\sigma^2(x)}\sigma^2(x) = 1. \qquad \text{(II. 4)}$$

Por lo tanto,

$$\sigma(U) = 1.$$

Sustituyendo en la fórmula (II. 1) x por U y poniendo $\mu(U) = 0$, $\sigma(U) = 1$, finalmente obtendremos

$$\varphi(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{U^2}{2}}. \qquad \text{(II. 5)}$$

Gracias a esta sustitución el origen de coordenadas se traslada al centro de dispersión, y por el eje de abscisas se lleva la magnitud U, que es la desviación respecto del valor medio, expresado en fracciones de σ. La conveniencia de tal sustitución consiste en que la función de la densidad de probabilidad (II. 5) no depende

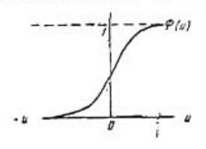


Fig. 9. Función integral de distribución normal

de los valores concretos de los parámetros μ y σ, lo que la hace universal y cómoda para la tabulación.

Mediante las fórmulas (II. 5) y (I. 15) se obtiene fácilmente la expresión para la correspondiente función integral de distribución normal

$$\Phi(U)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{U} e^{-\frac{z^2}{2}}\,dz. \qquad \text{(II. 6)}$$

En la fig. 9 se muestra la gráfica de la función $\Phi(U)$. La curva $\Phi(U)$ crece monótonamente desde 0 hasta 1, y tiene un punto de inflexión para $U=0$.

En la tabla 1 del "Suplemento" se dan los valores de la función $\Phi(U)$ para valores de U desde $-6{,}00$ hasta $+6{,}00$ a intervalos del argumento de 0,01.

Veamos algunos ejemplos de aplicación de la función $\Phi(U)$.

Ejemplo II. 1. Hallar la probabilidad de que la magnitud aleatoria U toma un valor, comprendido en el intervalo $(-1{,}96;$ $+1{,}96)$. Por la fórmula (I. 7) y utilizando la tabla 1 del "Suplemento" obtenemos

$$P(-1{,}96 < U < 1{,}96)=$$
$$=\Phi(+1{,}96)-\Phi(-1{,}96)=0{,}97\,500-0{,}02\,500=0{,}9\,500.$$

Ejemplo II. 2. Hallar la probabilidad de que el resultado de la medición de una observación única, no excede de los límites $\pm 2\sigma$.

Supongamos que $x-\mu=\pm 2\sigma$. En tal caso $U=\frac{x-\mu}{\sigma}=$ $=\pm 2$. Utilizando la fórmula (I. 7) y la tabla 1 del "Suplemento", obtenemos

$$P(-2{,}00 < U < +2{,}00)=\Phi(+2{,}00)-\Phi(-2{,}00)=$$
$$=0{,}97\,725-0{,}02\,275=0{,}95\,450.$$

De este modo, si las observaciones cumplen la ley de distribución normal, con la probabilidad de 95,45% se puede afirmar que el resultado de la medición, obtenido de una observación única, se encuentra entre los límites $\pm 2\sigma$. Análogamente se puede demostrar que la probabilidad de que la observación única caiga en el intervalo $\pm 3\sigma$ es igual a 99,7%.

De este resultado se deduce que la probabilidad de aparición de desviaciones mayores que 2σ y 3σ es igual respectivamente a 0,05 y 0,003. Por eso, frecuentemente la magnitud 2σ (ó 3σ) se considera como el *error máximo admisible* y se desprecian los resultados de las mediciones, para los cuales la magnitud de la desviación supera ese valor. Sin embargo, en este caso hay que tener en cuenta que la magnitud σ, que es la desviación cuadrática media general, en las mediciones habituales permanece incógnita debido a la limitación del número de observaciones. Por lo cual, la aplicación de uno de los criterios mencionados para la estimación y la exclusión siguiente de la medición grosera (aproximada) sólo es posible mediante la simple sustitución de la dispersión general σ por su valor s. Esto hace a los criterios aproximados. No obstante, la aplicación de los mismos es útil en la práctica.

Conjunto de magnitudes aleatorias, que obedecen a la distribución normal. Hasta ahora examinamos solamente una magnitud aleatoria que satisface la ley de distribución normal. Análogamente se puede examinar el conjunto de varias magnitudes aleatorias. En este caso se tiene el siguiente notable teorema. *Si se tienen varias magnitudes aleatorias independientes, cada una de las cuales está distribuida normalmente, su suma también goza de la ley de distribución normal.* A veces a este teorema la llaman teorema de adición para las magnitudes aleatorias normalmente distribuidas.

Apliquemos este teorema a la media aritmética de n observaciones independientes, cada una de las cuales es una magnitud aleatoria normalmente distribuida de media general μ (véase el ejemplo I.3). Conforme a este teorema la magnitud $\bar{x}$ será una magnitud aleatoria que se somete a la ley de distribución normal. En este caso, de acuerdo a las propiedades de la esperanza matemática, la media general de la magnitud x no varía, puesto que

$$M\{\bar{x}\} = \frac{1}{n}[M\{x_1\} + M\{x_2\} + \dots + M\{x_n\}] =$$

$$= \frac{1}{n}(\mu + \mu + \dots + \mu) = n\frac{\mu}{n} = \mu,$$

y la desviación cuadrática media general, de acuerdo a la fórmula (I.41), será

$$\sigma(\bar{x}) = \frac{\sigma(x)}{\sqrt{n}}.$$

La magnitud aleatoria U se determinará en este caso por la expresión

$$U = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma(\bar{x})} = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma(x)} \sqrt{n}, \qquad \text{(II. 7)}$$

y no por la (II. 2).

§ 2. Distribución de Student

La distribución de una magnitud aleatoria, análoga a (II. 2), *donde en lugar de la desviación cuadrática media general se encuentra la correspondiente desviación muestral*

$$t = \frac{x - \mu}{s(x)}, \qquad \text{(II. 8)}$$

fue deducida por primera vez por Student (seudónimo del matemático y químico inglés Gosset) y lleva su nombre. La función de la densidad de probabilidad de la magnitud t de Student (distribución t) depende sólo de un parámetro, es decir, del número de grado de libertad f de la dispersión muestral $s^2(x)$ *y se determina por la fórmula*

$$\varphi(t) = \frac{1}{(\pi f)^{\frac{1}{2}}} \frac{\Gamma\left(\frac{f+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{f}{2}\right)} \left(1 + \frac{t^2}{f}\right)^{-\frac{f+1}{2}}, \qquad \text{(II. 9)}$$

$$-\infty < t < \infty.$$

El símbolo Γ de la (II. 9) denota la conocida función Gamma de Euler, representada por la integral

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-y} y^{z-1} dy.$$

En la fig. 10 se muestran las curvas de $\varphi(t)$ para un número diferente de grados de libertad. De la figura se aprecia que las curvas son simétricas con respecto a la ordenada de abscisa $t = 0$. Para valores de $f > 20$ la función de distribución de Student se aproxima convenientemente por la función de distribución normal, y para $f = \infty$ coincide exactamente con ella. Sin embargo, para valores pequeños de los grados de libertad, es decir, para un número pequeño de mediciones, la distribución de Student se diferencia considerablemente de la normal. Así, cuando $f = 1$ la función $\varphi(t)$ tiene una ordenada máxima menor y se aproxima bastante más lentamente al eje de abscisas para $t \to \pm \infty$.

Al sustituir en la (II. 8) la magnitud x por $\bar{x}$ obtendremos

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu)}{s(\bar{x})} = \frac{(\bar{x} - \mu)}{s(x)} \sqrt{n} \qquad \text{(II. 10)}$$

completamente análoga a la correspondiente magnitud U (II. 7) para la distribución normal.

La distribución de Student tiene gran aplicación al tratar los resultados de las mediciones que obedecen a la distribución normal. La necesidad de utilizar la distribución de Student, que contiene la desviación cuadrática media muestral $s(x)$ en lugar de la general $\sigma(x)$, se debe a la limitación del número de observaciones, que impide la determinación de la magnitud $\sigma(x)$ en la práctica. No obstante, cabe hacer notar que la aplicación de la distribución de Student en una serie de problemas complica enormemente los cálculos y prácticamente no se justifica. En casos semejantes es más conveniente sustituir con aproximación $s(x)$ por $\sigma(x)$ y, en

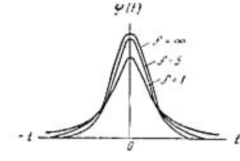


Fig. 10. Función de la densidad de probabilidad para la distribución de Student con distintos valores del número de grados de libertad

lugar de la función de distribución de Student, utilizar la función de distribución normal.

Determinación de la magnitud del intervalo, en el que se puede encontrar la magnitud aleatoria t. En una serie de aplicaciones de los métodos estadísticos al tratamiento de los resultados de las observaciones mediante la distribución de Student, según la probabilidad dada, hay que determinar la magnitud del intervalo, en el que deben encontrarse los valores posibles de la magnitud aleatoria t. Si la probabilidad α de que la magnitud aleatoria t caiga en un intervalo cualquiera está dada, los límites del intervalo buscado se caracterizarán por las magnitudes $-t_{1-\alpha}(f)$, $t_{1-\alpha}(f)$, dependientes del número de grados de libertad f y determinados de la condición

$$P(-t_{1-\alpha}(f) < t(f) < t_{1-\alpha}(f)) = \alpha \qquad \text{(II. 11)}$$

(véase la fórmula (I.25)). Para hallar prácticamente las magnitudes $t_{1-\alpha}(f)$ en la tabla 2 del "Suplemento" se dan los valores de la magnitud de Student $t_{\bar{p}}(f)$ para las probabilidades $\bar{p} = 0{,}50$; 0,25; 0,10; 0,05; 0,025; 0,010 y 0,005 y los números de grados de libertad $f = 1, 2, \ldots, \infty$.

Ejemplo II. 3. Hallar la magnitud del intervalo, para el cual la probabilidad de que caiga la magnitud aleatoria t, con un grado de libertad, es igual a 0,95.

Tengamos $\alpha = 0{,}95$, $1 - \alpha = 0{,}05$, $f = 1$. Mediante la tabla 2 del "Suplemento" hallamos $t_{0,05}(1) = 12{,}706$. De aquí el intervalo buscado es igual a $(-12{,}706; +12{,}706)$.

§ 3. Distribución χ^2

Supongamos que tenemos n magnitudes aleatorias independientes $x_1, x_2, \ldots, x_n$, cada una de las cuales satisface la ley de distribución normal de parámetros μ y σ. Para cada magnitud aleatoria establecemos la expresión

$$U_i = \frac{x_i - \mu}{\sigma}. \tag{II. 12}$$

En tal caso, la suma de los cuadrados de las magnitudes aleatorias

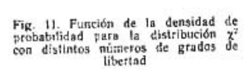
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} U_i^2 \tag{II. 13}$$

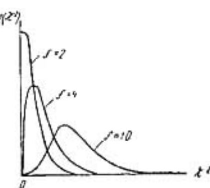
tiene ley de distribución, llamada distribución χ^2, con $f = n$ grados de libertad. La función de la densidad de probabilidad de distribución χ^2 se determina por la fórmula

$$\varphi(\chi^2) = \frac{1}{2^{\frac{f}{2}}\Gamma\left(\frac{f}{2}\right)} (\chi^2)^{\frac{f}{2}-1} e^{-\frac{\chi^2}{2}}, \tag{II. 14}$$

$$0 \leqslant \chi^2 < \infty$$

y depende sólo del número de grados de libertad f. El símbolo Γ de la fórmula (II. 14) designa nuevamente la función Gamma de Euler.


Fig. 11. Función de la densidad de probabilidad para la distribución χ^2 con distintos números de grados de libertad



En la fig. 11 se muestran las curvas de $\varphi(\chi^2)$ para distintos números de grados de libertad. La particularidad característica de estas curvas es la asimetría claramente expresada, que disminuye con el crecimiento de f. En la tabla 3 del "Suplemento" se dan las magnitudes $\chi_p^2(f)$ para los números de grados de libertad $f = 1, 2, \ldots$ y las probabilidades $p = 0{,}40$; $0{,}30$; $0{,}20$; $0{,}10$; $0{,}05$; $0{,}025$; $0{,}010$; $0{,}005$; $0{,}001$ y $0{,}0005$.

Ejemplo II. 4. Para la probabilidad $p = 0{,}05$ y el número de grados de libertad $f = 13$ hallar la magnitud de $\chi_p^2(f)$. Por la tabla 3 hallamos $\chi_{0,05}^2(13) = 22{,}4$.

§ 4. Distribución de Fisher

Supongamos que tenemos dos sistemas de observaciones independientes de la magnitud aleatoria x

$$
\begin{aligned}
&x'_1,\ x'_2,\ \ldots,\ x'_{n_1},\\
&x''_1,\ x''_2,\ \ldots,\ x''_{n_2}
\end{aligned}
\qquad \text{(II. 15)}
$$

con números de mediciones n_1 *y* n_2 *y dispersiones muestrales* s_1^2 *y* s_2^2 *respectivamente. Si las dispersiones generales* σ_1^2 *y* σ_2^2 *correspondientes a las dispersiones muestrales* s_1^2 *y* s_2^2 *satisfacen una misma dispersión general, es decir, se produce la igualdad* *)

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2, \qquad \text{(II. 16)}$$

la relación de las dispersiones muestrales

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \qquad \text{(II. 17)}$$

es una magnitud aleatoria, que obedece a la ley de distribución. La función de la densidad de probabilidad se determina por la fórmula

$$\varphi(F) = \frac{\Gamma\left(\frac{f_1+f_2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{f_1}{2}\right)\cdot\Gamma\left(\frac{f_2}{2}\right)}\, f_1^{f_1/2} f_2^{f_2/2}\, \frac{F^{f_1/2-1}}{(f_2+f_1F)^{(f_1+f_2)/2}}, \qquad \text{(II. 18)}$$

$$0 \leqslant F < \infty.$$

Como antes, el simbolo Γ designa la función Gamma de Euler. La distribución con función de densidad de probabilidad (II. 18) se llama distribución de Fisher. Esta función tiene dos parámetros f_1 y f_2, es decir, respectivamente los números de grados de libertad de las dispersiones s_1^2 y s_2^2. En la fig. 12 se muestran las gráficas de la función de densidad de probabilidad de la distribución de Fisher para diferentes combinaciones de f_1 y f_2, de las cuales se deduce que las curvas $\varphi(F)$ son asimétricas.

Para indicar la magnitud aleatoria F, determinada por la fórmula (II. 17), en función de los números de grados de libertad, en adelante la escribiremos así: $F(f_1, f_2)$, donde f_1 es el número de grados de libertad del numerador de la (II. 17) y f_2, respectivamente el del denominador. En este caso, se produce la siguiente propiedad de la función de distribución de Fisher

$$F(f_1, f_2) \neq F(f_2, f_1). \qquad \text{(II. 19)}$$

*) Las dispersiones muestrales, para las cuales se cumple esta condición, se llaman homogéneas. Análogamente se puede introducir el concepto de homogeneidad para un número arbitrario de dispersiones muestrales.

Por eso, para evitar la no univocidad vamos a seguir la regla, de acuerdo a la cual en el numerador de la (II. 17) escribiremos la mayor de las dispersiones. De acuerdo a esto, por f_1 hay que tomar el número de grados de libertad para la mayor de las dispersiones, y por f_2, para la menor.

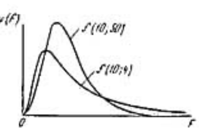


Fig. 12. Función de la densidad de probabilidad para la distribución de Fisher con distintos números de grados de libertad

En la tabla 4 del "Suplemento" se dan las magnitudes $F_p(f_1, f_2)$ para los valores $p = 0{,}25;\ 0{,}10;\ 0{,}05;\ 0{,}025;\ 0{,}01;\ 0{,}005$ y las combinaciones de los números de grados de libertad:

$$f_1 = 1,\ 2,\ \ldots,\ 10,\ 12,\ 15,\ 20,\ 24,\ 30,\ 40,\ 60,\ 120,\ \ldots,\ \infty;$$

$$f_2 = 1,\ 2,\ \ldots,\ 30,\ 40,\ 60,\ 120,\ \ldots,\ \infty.$$

En este caso, la tabla está formada de manera que la admisión introducida antes se satisface: f_1 es el número de grados de libertad de la mayor de las dispersiones, y f_2, respectivamente de la menor.

Ejemplo II. 5. Determinar el valor de $F_p(f_1, f_2)$ para $f_1 = 10$, $f_2 = 4$ y $p = 0{,}05$. Por la tabla 4 del "Suplemento" hallamos $F_{0{,}05}(10;\ 4) = 5{,}964$.

CAPITULO III

HIPOTESIS ESTADISTICAS Y SU VERIFICACION

En una serie de problemas, originados al tratar los resultados de las mediciones, es necesario saber a base de realizaciones conocidas si una u otra magnitud aleatoria obedece a una determinada ley de distribución. Puesto que el número de realizaciones siempre es limitado, la respuesta a esta cuestión inevitablemente contiene un elemento de casualidad y debe tener un carácter de probabilidad.

Vamos a suponer que la magnitud aleatoria examinada satisface una ley de distribución determinada, lo que llamaremos hipótesis estadística. La correspondencia de la hipótesis estadística, que interesa al experimentador, con los datos experimentales se estima mediante una regla determinada, dependiente del carácter de la hipótesis expuesta, llamada *criterio estadístico. El criterio estadístico es un método ordinario de estimación de la correspondencia de la hipótesis presentada con los datos experimentales.* En este caso, aceptar mediante el criterio fijado que la correspondencia de la hipótesis, que se analiza, al experimento se satisface, no equivale de ningún modo a demostrar su justeza. Tal admisión significa sólo que los datos experimentales no contradicen a la hipótesis que se analiza. De acuerdo a esto, la admisión de la hipótesis la vamos a considerar como una indicación de que ella puede servir al trabajo, en todo caso, hasta que a disposición del experimentador existan datos nuevos que puedan corregir la interpretación de los resultados del experimento.

En este capítulo se examinarán brevemente algunos principios generales de verificación de las hipótesis estadísticas y su aplicación a los problemas que surgen al tratar los resultados de las mediciones.

§ 1. Principios generales de verificación de las hipótesis estadísticas

Supongamos que tenemos a nuestra disposición la magnitud x_0, es decir, uno de los valores posibles de la magnitud aleatoria X que se examina. Expongamos la hipótesis, que designaremos por H_0, de que la magnitud aleatoria X está distribuida según una ley

caracterizada por la función de la densidad de probabilidad $\varphi_0(x)$. A la hipótesis H_0 la denominamos hipótesis nula. Introducimos cierta hipótesis H_1 alternativa, cuyo contenido se reduce a que la magnitud aleatoria X que se examina obedece a la ley de distribución, descrita por la función de la densidad de probabilidad $\varphi_1(x)$, y vamos a considerar que la hipótesis H_1 es cierta, si la hipótesis nula H_0 es falsa. A base de la magnitud x_0 hay que resolver a cuál de las hipótesis H_0 ó H_1 se debe dar preferencia.

Dividamos la región de todos los valores posibles de la magnitud aleatoria que se examina en dos partes: la región R_0, correspondiente a la hipótesis H_0, y la región R_1, que corresponde a la hipótesis H_1 (véase la fig. 13). Supongamos que el punto $x(R_0/R_1)$

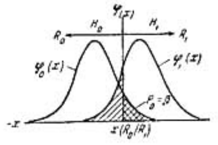


Fig. 13. Gráfica que ilustra la elección del punto límite $x(R_0/R_1)$, que divide las regiones correspondientes a las hipótesis H_0 y H_1

que separa las regiones R_0 y R_1 es conocido. En tal caso, el problema de establecimiento del criterio buscado está resuelto. Si

$$x_0 < x(R_0/R_1), \qquad \text{(III. 1)}$$

x_0 cae en la región R_0 y hay que tomar la hipótesis H_0. Si, por el contrario,

$$x_0 > x(R_0/R_1), \qquad \text{(III. 2)}$$

x_0 resulta en la región R_1 de la hipótesis alternativa H_1, y la hipótesis nula debe despreciar. De este modo, el problema de establecimiento del criterio estadístico se reduce a la elección óptima del punto límite $x(R_0/R_1)$.

Sea cual fuese el modo de elegir el punto $x(R_0/R_1)$, siempre existe determinada probabilidad de una resolución incorrecta. Se aprecia fácilmente que la resolución incorrecta puede ser de dos tipos: *el primero, al dejar de tomar la hipótesis nula cuando ella en realidad es cierta (es decir, tomar H_1 en lugar de H_0), y el segundo, al tomar la hipótesis nula cuando ella es falsa (es decir, tomar H_0 en lugar de H_1). En estadística matemática el primer error se llama error de primer género, y el segundo, error de segundo género.*

Supongamos que en realidad es cierta la hipótesis H_0 que se verifica, y por lo tanto, la magnitud aleatoria X está distribuida conforme a una ley dada por la función $\varphi_0(x)$. Entonces, la probabilidad p_0 de elegir de manera incorrecta la hipótesis H_1, es decir,

de despreciar H_0 y cometer el error de primer género será (véase la fig. 13)

$$p_0 = \int_{x(R_0/R_1)}^{\infty} \varphi_0(x)\,dx. \qquad \text{(III. 3)}$$

Ahora supongamos que en realidad es cierta la hipótesis alternativa H_1. En ese caso, la probabilidad p_1 de tomar incorrectamente la hipótesis H_0, es decir, de despreciar H_1 y cometer el error de segundo género, será (véase la fig. 13)

$$p_1 = \int_{-\infty}^{x(R_0/R_1)} \varphi_1(x)\,dx. \qquad \text{(III. 4)}$$

La probabilidad del suceso opuesto $1 - p_1$, que es, como se aprecia fácilmente, la probabilidad de despreciar la hipótesis que se verifica, cuando ella es falsa, se llama potencia del criterio estadístico.

Ahora volvamos nuevamente al examen de la fig. 13, donde se aprecia que la disminución de p_0, es decir, la probabilidad de despreciar la hipótesis nula H_0, cuando ella es cierta, da lugar al crecimiento simultáneo de p_1, y, por lo tanto, a la disminución de $1 - p_1$, es decir, la probabilidad de despreciar la hipótesis H_0, cuando ella en realidad es falsa. De aquí se deduce que la magnitud $x(R_0/R_1)$ hay que buscarla de la relación óptima de las probabilidades p_0 y p_1. En la teoría general de verificación de las hipótesis estadísticas se demuestra que minimizando de cierto modo la combinación lineal elegida de las probabilidades p_0 u p_1 se puede determinar el valor óptimo de $x(R_0/R_1)$ y, por lo tanto, el criterio buscado puede ser establecido.

El método descrito de establecimiento del criterio de estimación de la hipótesis estadística se ha difundido ampliamente en radiotécnica, radar, estadística económica y otros campos de aplicación de la estadística matemática. Sin embargo, en los problemas de tratamiento de los resultados de las mediciones éste resultó poco útil debido a la imposibilidad de determinar, en la mayoría de los casos, los coeficientes de la combinación lineal y el desconocimiento de la función $\varphi_1(x)$. Por eso, en estos problemas se recurre a otro método de establecimiento del criterio de estimación de la hipótesis estadística, que no requiere el conocimiento de las magnitudes de los coeficientes y el claro planteamiento de la función $\varphi_1(x)$.

§2. Criterio de estimación de la hipótesis estadística en los problemas de tratamiento de los resultados de las observaciones

En este párrafo examinaremos el criterio de estimación de la hipótesis H_0 a base del valor observado de la realización de la magnitud aleatoria x_0 y la función $\varphi_0(x)$ que se postula, supo-

niendo sin certeza que existe cierta hipótesis alternativa H_1 con la correspondiente distribución de las probabilidades descritas por la función $\varphi_1(x)$.

El criterio buscado se obtiene con más sencillez si se supone que la hipótesis H_0 que se verifica es cierta, es decir, que la magnitud aleatoria que se examina está realmente distribuida según una ley dada por la función $\varphi_0(x)$, y si se examina la región en la que resultó el valor observado x_0. Supongamos que x_0 ha caído en la región próxima a la derecha (fig. 14), o a la izquierda (fig. 15) del extremo de la función $\varphi_0(x)$ y, por lo tanto, la probabilidad de que la magnitud aleatoria caiga en esa región, calculada mediante la función $\varphi_0(x)$, prácticamente es igual o suficientemente próxima

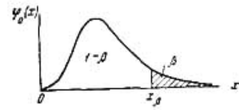


Fig. 14. Función de la densidad de probabilidad de una magnitud aleatoria. La región crítica esta ubicada cerca del extremo derecho de la función. El área rayada numéricamente es igual al nivel de significación del criterio β

Fig. 15. Función de la densidad de probabilidad de una magnitud aleatoria. La región crítica está ubicada cerca del extremo izquierdo de la función. El área rayada numéricamente es igual al nivel de significación del criterio β

a cero. Esto significa que: o bien tuvo lugar un suceso inverosímil en las condiciones dadas, o bien la hipótesis H_0 es falsa. La aplicación práctica de la teoría de verificación de las hipótesis estadísticas a los problemas de tratamiento de los resultados de las observaciones muestra que en estas situaciones conviene elegir la segunda posibilidad, es decir, reconocer la falsedad de la hipótesis H_0. Por el contrario, si el valor observado x_0 resulta en un intervalo bastante distante de ambos extremos de la función $\varphi_0(x)$, conviene considerar que la hipótesis H_0 puede ser admitida.

El criterio buscado de estimación de la correspondencia de la hipótesis H_0 que se analiza, al ensayo, se puede establecer si a estos razonamientos cualitativos se les da un carácter cuantitativo.

El intervalo de valores de la magnitud aleatoria, es decir, el segmento de eje de abscisas próximo al extremo de la función $\varphi_0(x)$, lo denominamos región crítica de la función de distribución dada, e introducimos la suposición de que la incidencia de la realización de la magnitud aleatoria en la región crítica evidencia la inadmisibilidad de la hipótesis analizada. Según el carácter de la hipótesis que se verifica la región crítica se considera compuesta sólo de una parte ubicada o bien próxima a la derecha

(fig. 14), o bien próxima a la izquierda (fig. 15) del extremo de la función $\varphi_0(x)$, o de ambas partes a la vez (fig. 16).

Vamos a caracterizar las dimensiones de la región crítica de la función dada de distribución por la probabilidad de que los valores posibles de la magnitud aleatoria caigan en ella. Esta probabilidad numéricamente es igual a la magnitud de las áreas rayadas de las figs. 14 y 15, o bien a su suma (fig. 16). *La probabilidad de que la magnitud aleatoria caiga en la región crítica se llama nivel de significación.*

Supongamos para precisar que la región crítica está ubicada enteramente en la parte derecha de la gráfica de la función $\varphi_0(x)$ (véase la fig. 14), y que el nivel de significación es igual a β. Esto

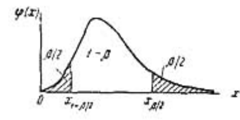


Fig. 16. Función de la densidad de probabilidad de una magnitud aleatoria. La región crítica está ubicada cerca de ambos extremos de la función. La suma de las áreas rayadas numéricamente es igual al nivel de significación β

significa que el área limitada por la curva $\varphi_0(x)$, la región crítica y la ordenada del punto izquierdo extremo de la región crítica es igual a β (rayada en la fig. 14). El punto x_β, que limita la región crítica a izquierda, se puede determinar en este caso por la magnitud de la probabilidad $\beta = P(X > x_\beta)$, es decir, por la ecuación (véase la ecuación (I. 17))

$$\int_{x_\beta}^{\infty} \varphi_0(x)\,dx = \beta. \qquad \text{(III. 5)}$$

El criterio estadístico buscado de estimación de la hipótesis H_0 consiste, entonces, en comparar x_0 con la magnitud numérica x_β. Si

$$x_0 > x_\beta \qquad \text{(III. 6)}$$

para el nivel de significación β elegido, en tal caso x_0 cae en la región crítica de la función de distribución postulada y la hipótesis H_0 debe ser despreciada. Si, por el contrario,

$$x_0 < x_\beta, \qquad \text{(III. 7)}$$

entonces, x_0 se encuentra fuera de la región crítica y la hipótesis H_0 puede ser admitida.

Análogamente se puede examinar la otra variante del criterio, cuando la región crítica se encuentra próxima a la izquierda del extremo de la función de distribución postulada.

Si la región crítica, en la que se puede esperar la caída de la realización x_0 de la magnitud aleatoria, está enteramente ubicada

a la derecha (o a la izquierda) de la gráfica de $\varphi_0(x)$, el criterio se llama unilateral. El criterio unilateral hay que utilizarlo cuando existen previamente sólidos fundamentos para afirmar que, independientemente del valor concreto de la realización de la magnitud aleatoria, su caída (incidencia) en la región opuesta de la función de distribución o no es posible o no tiene un valor práctico. Si el experimentador no tiene de antemano fundamentos para semejante suposición, la región crítica se debe considerar compuesta de dos partes. En este caso, el nivel de significación del criterio β numéricamente es igual a la suma de las áreas rayadas en la fig. 16, y el criterio correspondiente se llama bilateral. En adelante no necesitaremos el criterio unilateral izquierdo y el bilateral.

§ 3. Elección de la magnitud del nivel de significación del criterio

En el párrafo anterior se demostró que el problema de establecer el criterio de estimación de la hipótesis H_0 a base del valor conocido de la realización y la función $\varphi_0(x)$ que se postula puede ser resuelto si se da la magnitud del nivel de significación β del criterio que determina las dimensiones de la región crítica de la función $\varphi_0(x)$. Expliquemos ahora las consideraciones por las cuales nos guiamos al elegir un valor concreto de β para juzgar la certeza de una u otra hipótesis.

Comparando las fórmulas (III. 3) y (III. 5) se aprecia fácilmente que $\beta = p_0$, es decir, que *por definición el nivel de significación coincide con la probabilidad de despreciar la hipótesis H_0 que se verifica cuando ella en realidad es cierta.* Por eso la elección, por ejemplo, del nivel de significación del 1% denota que sólo en un caso de aplicación del criterio entre cien la hipótesis cierta en realidad se despreciará. De aquí, a primera vista, parece que siempre es necesario tratar de dar el valor más pequeño posible al nivel de significación. Sin embargo, esto no es así.

En el § 1 de este capítulo se demostró que la disminución de la probabilidad p_0 da lugar a la reducción simultánea de la probabilidad $1 - p_1$ de despreciar la hipótesis H_0, cuando ella es falsa, es decir, la potencia del criterio. De este modo la tendencia a asegurarse desmesuradamente contra el desecho de la hipótesis correcta, en realidad puede conducir a una inevitable disminución de la sensibilidad del criterio utilizado con respecto a la hipótesis falsa. Precisamente hay que evitar esto.

El compromiso deseable entre las probabilidades de despreciar las hipótesis cierta y falsa en realidad se asegura, si al elegir el nivel de significación se actúa conforme a determinadas recomendaciones, elaboradas por la aplicación práctica de la teoría de verificación de las hipótesis estadísticas. Estas recomendaciones permiten también evitar, en medida considerable, la parcialidad o el

prejuicio al dictaminar la correspondencia o la disparidad de la hipótesis presentada con los datos experimentales.

Admisión de la hipótesis. *Si la hipótesis que se verifica se toma con un valor del 5% o más alto del nivel de significación, indudablemente hay que admitir que la hipótesis concuerda con los datos experimentales obtenidos.*

Si la hipótesis que se verifica puede ser tomada con un nivel de significación menor que el 5%, pero mayor que el 1%, o bien se puede arriesgar la admisión de la hipótesis, o bien poner en duda la misma. En tal situación conviene repetir el experimento para obtener los datos, a base de los cuales se puedan efectuar deducciones más definidas.

Para admitir la hipótesis hay que evitar la aplicación del criterio con un valor del nivel de significación menor que el 1%.

Desprecio de la hipótesis. *Si la hipótesis se desprecia con un valor del nivel de significación del 1% o más bajo, indudablemente hay que admitir que la hipótesis no concuerda con los datos experimentales obtenidos.*

Si la hipótesis que se verifica puede ser despreciada con un nivel de significación más alto, comprendido entre los valores del 1% y del 5%, o bien la hipótesis también hay que despreciarla, o bien sólo ponerla en duda. Sin embargo, en esta situación lo mejor es repetir el experimento y valorar nuevamente la hipótesis propuesta.

El empleo de un valor del 5%, o más alto, del nivel de significación no fundamenta el desprecio de la hipótesis.

Ilustremos lo dicho en ejemplos.

Ejemplo III. 1. Al determinar la resistencia de una solución con dos diferentes resistencias patrones R_1 y R_2 se han obtenido los siguientes valores de las dispersiones muestrales: $s_1^2 = 2{,}842 \cdot 10^{-2}$ con 2 grados de libertad (de 3 mediciones) y $s_2^2 = 1{,}646 \cdot 10^{-2}$ con 12 grados de libertad (de 13 mediciones). Se necesita estimar la hipótesis, que designamos por H_0, sobre la igualdad de las correpondientes dispersiones generales σ_1^2 y σ_2^2:

$$H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2.$$

En el § 4 del cap. II se demostró que si las dispersiones muestrales s_1^2 y s_2^2 satisfacen a una misma dispersión general, es decir, se cumple la igualdad

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2,$$

la relación

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

obedece a la distribución de Fisher. Por lo tanto, la estimación de la hipótesis H_0 debe reducirse a verificar la compatibilidad de la relación experimental de las dispersiones *)

$$F_{exp} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{2,842 \cdot 10^{-2}}{1,646 \cdot 10^{-2}} = 1,727$$

con la función de distribución de Fisher. De acuerdo a la teoría, descrita en este capítulo, el valor obtenido de la realización de la magnitud aleatoria $F_{exp} = 1,727$ hay que compararlo con el valor $F_\beta (f_1, f_2)$, calculado mediante la distribución de Fisher para el nivel de significación dado y los números de grados de libertad $f_1 = 2$ y $f_2 = 12$.

Valoramos al principio la posibilidad de admisión de la hipó tesis. Para ello elegimos el nivel de significación $\beta = 0,05$ y por la tabla 4 del "Suplemento" hallamos $F_{0,05}$ (2; 12) = 3,885. Puesto que $1,727 < 3,885$, la hipótesis expuesta, indudablemente, hay que admitirla.

De este modo, la aplicación del criterio estadístico demuestra que las dispersiones generales, que satisfacen las dispersiones muestrales $s_1^2 = 2,842 \cdot 10^{-2}$ y $s_2^2 = 1,646 \cdot 10^{-2}$, son iguales, es decir, las dispersiones s_1^2 y s_2^2 hay que considerarlas homogéneas.

Ejemplo III, 2. Al determinar la capacitancia de la célula para medir la conductancia eléctrica en dos series de mediciones, se obtuvieron los siguientes valores de las dispersiones muestrales de las indicaciones del puente de hilo y cursor: $s_1^2 = 20,675$ y $s_2^2 = 1,746$ con un número de grados de libertad igual a 5 en ambos casos (de 6 mediciones). Se necesita estimar la hipótesis

$$H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2.$$

Procediendo de igual modo que en el ejemplo anterior, hallamos la relación experimental

$$F_{exp} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{20,675}{1,746} = 11,841$$

y la comparamos con el valor tabular.

Estimamos al principio la posibilidad de admisión de la hipótesis. Para ello elegimos el nivel de significación $\beta = 0,05$ y por la tabla 4 del "Suplemento" hallamos $F_{0,05}(5; 5) = 5,050$. Puesto que $11,841 > 5,050$, con un nivel de significación del 5% la hipótesis que se verifica no puede ser admitida.

A continuación estimamos la posibilidad de despreciar la hipótesis. Para ello suponemos el nivel de significación $\beta = 0,01$ y

*) De acuerdo con la regla introducida por nosotros en el § 4 del cap. II en el numerador de la relación se tiene una dispersión mayor de las que se comparan.

por la tabla 4 del "Suplemento" hallamos $F_{0,01}(5;\ 5) = 10,967$. Dado que $11,841 > 10,967$, la hipótesis que se valora H_0 debe ser despreciada con un nivel de significación del 1%.

En consecuencia, la estimación estadística de la hipótesis $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ conforme a los valores experimentales de las dispersiones muestrales s_1^2 y s_2^2 indica que en el caso considerado la hipótesis que se verifica puede ser despreciada con seguridad. Esto significa que las dispersiones s_1^2 y s_2^2 son heterogéneas.

Ejemplo III. 3. Al medir la f.e.m. de una pila de cobre-zinc, para dos series de mediciones se han obtenido las siguientes magnitudes de las dispersiones muestrales de las indicaciones del puente de hilo y cursor: $s_1^2 = 10,20$ con $f_1 = 10$ grados de libertad (de 11 mediciones) y $s_2^2 = 2,050$ con $f_2 = 5$ grados de libertad (de 6 mediciones). Se necesita valorar la hipótesis

$$H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2.$$

Como en los dos ejemplos anteriores, hay que hallar la relación experimental

$$F_{\text{exp}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{10,20}{2,05} = 4,976$$

y compararla con el valor tabular $F_\beta(f_1, f_2)$.

Estimamos al principio la posibilidad de admitir la hipótesis. Para ello suponemos el nivel de significación $\beta = 0,05$ y por la tabla 4 del "Suplemento" hallamos $F_{0,05}(10;\ 5) = 4,735$. Puesto que $4,976 > 4,735$, con un valor del 5% del nivel de significación la hipótesis no puede ser admitida.

A continuación estimamos la posibilidad de despreciar la hipótesis. Suponemos el nivel de significación $\beta = 0,01$ y por la tabla 4 del "Suplemento" hallamos $F_{0,01}(10;\ 5) = 10,051$. Puesto que $4,976 < 10,051$, un nivel de significación del 1% no permite despreciar la hipótesis que se estima. Por lo tanto, en este ejemplo la estimación estadística indica que la hipótesis que se verifica no puede ser ni admitida ni despreciada con seguridad. Si se elige el nivel de significación $\beta = 0,025$, por la tabla 4 del "Suplemento" hallamos: $F_{0,025}(10;\ 5) = 6,619$. Puesto que $4,976 < 6,619$, la hipótesis que se estima puede ser admitida con un valor del 2,5% del nivel de significación. De acuerdo a las recomendaciones expuestas antes, en esta situación se puede arriesgar la admisión de la hipótesis. Sin embargo, conviene repetir el experimento para una conclusión más segura respecto de la hipótesis que se verifica.

CAPITULO IV

NUMEROS APROXIMADOS Y SUS ERRORES

La inmensa mayoría de las magnitudes que se utilizan en los cálculos son aproximadas: los pesos atómicos y los valores de las funciones termodinámicas, todas las propiedades físicas medibles y todas las características calculadas a base de ellas, presentadas en forma de cifras en las correspondientes tablas, etc. Además, casi todas las constantes puramente matemáticas (por ejemplo, π, e), así como los resultados de las operaciones matemáticas (logaritmos de números, funciones trigonométricas, raíces, potencias y simplemente fracciones en sistema decimal) son números para los cuales, en principio, no se puede hallar un valor exacto, y por eso, debemos limitarnos a una cierta cantidad de cifras decimales, lo que naturalmente ocasiona un error. Incluso aquellas magnitudes, para las cuales en principio puede ser obtenido un valor exacto, de ordinario se dan con un número reducido de cifras decimales, es decir, también se convierten en números aproximados.

Por último, conviene hacer notar que la aproximación de los números, con los que operamos, en parte está vinculada con el sistema de numeración decimal, que nosotros utilizamos. En efecto, si la fracción 2/7 con tal notación es una magnitud exacta, no podemos representarla en forma de un número exacto en el sistema de notación decimal, sino que podemos dar solamente un número aproximado; además, el grado de aproximación (en principio, ilimitado) se determina por la cantidad de cifras decimales, que se utiliza al inscribir. En este caso, de ordinario se redondean los números, lo que da lugar al correspondiente error.

De este modo, por necesidad utilizamos en todos los cálculos números aproximados. Por eso, hay que definir el error del número aproximado, la regla de operación con los números aproximados para distintas clases de cálculos y el método de estimación del error del número aproximado.

§ 1. Error absoluto y error relativo

Para caracterizar la desviación del valor aproximado de cierta magnitud con respecto a su valor real, se introduce el concepto de errores absoluto y relativo, prescindiendo de la fuente

concreta del error. La dificultad principal reside en que en la mayoría de los casos el valor real (o exacto) de la magnitud que se examina es desconocido. Veamos esto más detalladamente.

Supongamos que A es el valor exacto (en general desconocido) de cierta magnitud y a es su valor aproximado. *Llamamos error absoluto o error de la magnitud a la diferencia*

$$A - a = \Delta a. \qquad \text{(IV. 1)}$$

Puesto que generalmente el signo del error es desconocido, conviene determinar *el error ε, igual al valor absoluto de la diferencia*

$$\varepsilon = |A - a| = |\Delta a| \text{ ó } A = a \pm \varepsilon. \qquad \text{(IV. 2)}$$

Como regla, cuando se habla del error absoluto de un número aproximado a, se tiene en cuenta ε, y no Δa.

El error absoluto límite ε_{lim} se determina por la desigualdad

$$\varepsilon_{lim} \geqslant |A - a| = \varepsilon \text{ ó } \varepsilon_{lim} \geqslant \pm A \pm a = \pm \varepsilon \qquad \text{(IV. 3)}$$

De donde

$$a + \varepsilon_{lim} \geqslant A,$$
$$A \geqslant a - \varepsilon_{lim}.$$

De este modo, el valor real de A evidentemente se encuentra entre los límites

$$a - \varepsilon_{lim} \leqslant A \leqslant a + \varepsilon_{lim}, \qquad \text{(IV. 4)}$$

donde a es una magnitud aproximada. La elección de ε_{lim} es en grado considerable arbitraria, a pesar de que prácticamente es cómodo reducir en lo posible el intervalo, en el que se encuentra la magnitud A, es decir, elegir el menor valor de la magnitud ε_{lim}. De las relaciones expuestas se aprecia que ε y ε_{lim} tienen la dimensión de aquellas magnitudes, cuyo error determinan.

Evidentemente, la característica de exactitud del número aproximado a, dada por las magnitudes ε o ε_{lim}, no es suficiente. En efecto, si el error absoluto límite ε_{lim}, que caracteriza la medición, es el mismo, mientras que la magnitud que se mide en un caso es igual a a_1, y en otro, a $10a_1 = a_2$, evidentemente, en el segundo caso el resultado tiene una exactitud relativa mayor que en el primero. Por ejemplo, si se mide la temperatura con un termómetro con la precisión de $\pm 0{,}1°$ y las temperaturas medidas son $20 \pm 0{,}1°$ y $200 \pm 0{,}1°$, el nivel experimental del segundo caso es bastante más alto que el del primero, a pesar de que el error absoluto en ambos casos es el mismo.

Para caracterizar la exactitud relativa de la medición, en función de la magnitud que se mide, se introduce *el error relativo δ, determinado por la igualdad*

$$\delta = \frac{\varepsilon}{|A|} \text{ ó } \delta |A| = \varepsilon. \qquad \text{(IV. 5)}$$

Al igual que se introdujo el concepto de error absoluto límite, se introduce la noción *de error relativo límite* $\delta_{lím}$, *el que evidentemente debe ser mayor que el error relativo verdadero* δ *y se determina por la desigualdad*

$$\delta_{lím} \geqslant \frac{\varepsilon}{|A|} \quad ó \quad \delta_{lím}|A| \geqslant \varepsilon, \tag{IV.6}$$

donde ε *es el error absoluto (ilimitado)*. Es conveniente elegir el error absoluto límite de manera que la desigualdad anterior se convierta en una igualdad, es decir,

$$\delta_{lím}|A| = \varepsilon_{lím} \quad ó \quad \delta_{lím} = \frac{\varepsilon_{lím}}{|A|}. \tag{IV.7}$$

Las Ecs. (IV.5) y (IV.7) son correlaciones fundamentales que vinculan el error absoluto y el relativo. La ecuación (IV.7) contiene, evidentemente, elemento de arbitrariedad en la elección de $\delta_{lím}$ y $\varepsilon_{lím}$, no obstante estos errores, por definición, en todo caso no son menores que los errores verdaderos, y semejante estimación aproximada de la calidad de las mediciones (o redondeo) no aumenta la exactitud de las magnitudes obtenidas. Como podremos apreciar en adelante, en todas las operaciones con números aproximados siempre se trata de elegir la variante menos favorable para que el valor verdadero de la magnitud se encuentre a ciencia cierta dentro del intervalo de valores obtenido, es decir, se opera con errores límites.

Empero, en todas las fórmulas entra la magnitud incógnita A, que imposibilita la determinación numérica del error. Prácticamente se procede del siguiente modo: puesto que siempre se trata de medir con la máxima exactitud posible, en muchos casos se puede considerar que el error absoluto es mucho menor que la misma magnitud aproximada, es decir, $\varepsilon \ll |A|$ y $\varepsilon \ll |a|$ o $A \approx \approx a$. Para tales mediciones suficientemente precisas las relaciones expuestas antes se pueden escribir aproximadamente del siguiente modo:

$$\delta|a| \approx \varepsilon \quad y \quad \delta_{lím}|a| \approx \varepsilon_{lím}. \tag{IV.8}$$

Evidentemente, esto es equivalente a despreciar la magnitud $(\varepsilon/a)^2$ (y potencias superiores). En efecto,

$$\frac{\varepsilon}{A} = \frac{\varepsilon}{a \pm \varepsilon} = \frac{\varepsilon}{a\left(1 \pm \frac{\varepsilon}{a}\right)} \approx \frac{\varepsilon}{a}\left(1 \pm \frac{\varepsilon}{a}\right).$$

La correlación (IV.8) ya se puede utilizar para los cálculos.

Partiendo de las definiciones del error absoluto y del relativo, se puede escribir

$$A = a \pm \varepsilon = a\left(1 \pm \frac{\varepsilon}{a}\right) \tag{IV.9}$$

y puesto que $\frac{\varepsilon}{|a|} \approx \frac{\varepsilon}{|A|} = \delta$, tendremos que

$$A \approx a(1 + \delta). \tag{IV.10}$$

Si, como se ha descrito antes, se amplían los límites, entre los cuales se encuentra el valor exacto A, se puede escribir

$$A \approx a(1 \pm \delta_{lim}). \quad \text{(IV, 11)}$$

El error relativo, a deferencia del absoluto, es una magnitud adimensional. Generalmente se expresa en tantos por ciento (para ello la magnitud del error relativo se multiplica por 100).

Ejemplo IV. 1. Supongamos que medimos la tensión con un voltímetro, cuya escala está dividida desde 0 hasta 300 V a cada 3 V; además, la distancia entre las sucesivas divisiones es idéntica. Semejante escala se llama uniforme o lineal. A simple vista se puede estimar la posición de la aguja en todo caso con la precisión de hasta la mitad de la distancia entre divisiones (es decir, $\varepsilon = 1,5$ V). Por lo tanto, el error relativo en la lectura sobre toda la escala es igual a

$$\delta = \frac{1,50}{300} = 0,005 = 0,5\ \%.$$

Sin embargo, las mediciones reales, realizadas en distintos sectores de la escala, no son de igual exactitud, a pesar de que tienen idéntico error absoluto. Supongamos que necesitamos medir la tensión con un error relativo no mayor que el 2%. Es fácil indicar el sector de la escala donde se puede obtener tal precisión. En efecto,

$$0,02 = \frac{1,5}{x}; \quad x = \frac{1,5}{0,02} = 75V.$$

De esta manera, con esa precisión se puede medir la tensión sólo comenzando de 75 V y más. Para medir tensiones menores con la precisión de 2%, hay que tomar otro aparato.

No obstante existen muchos aparatos con escala irregular. En tales aparatos el error absoluto crece con el aumento de la indicación del aparato. La velocidad de este crecimiento puede ser distinta (existen, por ejemplo, escalas logarítmicas; esto significa que la escala del aparato es uniforme con respecto a los logaritmos de las indicaciones de la aguja, es decir, las distancias entre las marcaciones 1; 10; 100; etc. son iguales). Hallemos, cuál debe ser la función de la velocidad de crecimiento del valor de la división de la escala para que el error relativo a lo largo de toda la escala sea la misma.

Examinemos la división con la marcación y. Supongamos que el error en la determinación de las distancias por la escala es Δx. La velocidad de variación del valor de la división y con longitud de escala x se caracteriza por la magnitud $\frac{dy}{dx}$. Si el intervalo Δx es bastante pequeño para que en los límites de este intervalo la

derivada $\frac{dy}{dx}$ sea prácticamente constante, la magnitud $\frac{dy}{dx}\Delta x$ es el error absoluto y en el punto y. El error relativo será igual a

$$\frac{\frac{dy}{dx}\Delta x}{y}=\text{const}.$$

De aquí

$$\frac{1}{y}\cdot\frac{dy}{dx}=\frac{\text{const}}{\Delta x}=c;\ d\ln y=c\,dx;\ \ln y=cx+c',$$

es decir,

$$x=c''\ln y-\frac{c'}{c}.$$

De este modo, la escala logarítmica será uniforme en el sentido de constancia del error relativo.

§ 2. Regla de redondeo de números. Cantidad de cifras exactas

Los números aproximados, que prácticamente entran en todos los cálculos, frecuentemente pueden tener errores absolutos y relativos bastante distintos. El error del resultado final, obtenido al calcular, se determina por los errores de todas las magnitudes intermedias que entran en el cálculo y, en primer término, de aquellas cuyos errores son grandes. De aquí se deduce que si parte de las magnitudes, que entran en las fórmulas de cálculo, se determina con poca precisión, no tiene sentido tomar las demás magnitudes con gran exactitud. Por lo tanto, estas magnitudes más exactas hay que redondearlas, pero de tal manera que el error relativo del número, obtenido por el redondeo, sea, en todo caso, no mayor que el número más inexacto posible, que entra en el cálculo (prácticamente se recomienda que él sea aproximadamente de un orden menor).

Al multiplicar y dividir los números aproximados la cantidad de cifras decimales aumenta (al dividir, en el caso general, hasta infinito). Sin embargo el número de *cifras exactas* (la definición exacta de este concepto véase más adelante) en el resultado será limitado. En ese caso también hay que suprimir las cifras excedentes del número obtenido, es decir, hay que redondearlo.

Por último, puede resultar que para ciertos fines es suficiente obtener un resultado final con exactitud relativamente pequeña. En este caso, conviene redondear las magnitudes iniciales (así como los números intermedios) teniendo en cuenta las menores exigencias de exactitud del resultado final, pero sin superar el error admisible.

La determinación del error del resultado de una serie de operaciones según los errores conocidos de las magnitudes iniciales

se examinará detalladamente en los §§ 3 y 4 de este capitulo. Aquí daremos la regla de redondeo de un número, los métodos de determinación de los errores de los números redondeados y la cantidad de cifras decimales exactas.

En su notación decimal cualquier número puede ser representado en la forma

$$A = \alpha_m \cdot 10^m + \alpha_{m-1} \cdot 10^{m-1} + \ldots + \alpha_{m-n+1} \cdot 10^{m-n+1}, \quad (IV.12)$$

donde α_m, α_{m-1}, etc. son cifras que se encuentran en los correspondientes lugares (órdenes decimales) del número A; m es el exponente que caracteriza el orden decimal superior del número A. En el caso general puede estar compuesto de un número infinito de cifras.

Si descomponemos el número A en un cierto orden (por ejemplo, $m - n + 1$), obtendremos el número aproximado a compuesto de n cifras significativas. *Se llaman cifras significativas de un número cualquiera a todas las cifras 1, 2, 3, ..., 9, que entran en este número, así como el cero, si éste se encuentra en medio del número o a la derecha.* En el último caso el cero (o los ceros) debe corresponder a los valores cero de α_i en el número exacto A o en el número aproximado a. Si los ceros sirven solamente para designar el orden decimal, ellos no se consideran cifras significativas. Por eso se recomienda especialmente una notacióon tal de los números aproximados, en la que entren sólo las cifras significativas. Esta forma de escritura generalmente facilita los cálculos, especialmente en el caso de números con gran cantidad de órdenes decimales para una cantidad bastante menor de cifras significativas. El principio de la escritura tiene como objeto representar todos los ceros no significativos, que se encuentran a la derecha o a la izquierda del número dado y que designan los órdenes decimales se representan, en forma de potencias enteras positivas o negativas de diez. Por ejemplo, $0{,}0036 = 3{,}6 \cdot 10^{-3}$. Aquí el 3 y el 6 son cifras significativas. Si para el número de Avogadro se escribe $6{,}023 \cdot 10^{23}$, las cifras significativas aquí son 6; 0; 2 y 3. Si la constante de gravitación universal se escribe en la forma $6{,}670 \cdot 10^{-8}$ dina·cm²/g, el último cero de la derecha también es una cifra significativa.

Hasta ahora no se dijo nada con qué exactitud están determinados los números aproximados, obtenidos por el redondeo, o, en otras palabras, cuáles de las cifras significativas en ellos son *exactas*. Evidentemente, el concepto de "cifra exacta" es convencional. Existen dos definiciones del número de cifras exactas: una de ellas es más rígida con respecto a la exactitud del número aproximado, la otra, menos. Actualmente se utilizan ambos métodos, a pesar de que para los números redondeados, como veremos más adelante, lo preferible es el método más rígido.

Definición 1. *Las primeras n cifras decimales de un número aproximado se llaman exactas si el error absoluto de este número*

aproximado no es mayor que 0,5 de la unidad del orden de la última cifra conservada (n-simo orden, si se considera primero el orden superior), es decir, se cumple la condición

$$\varepsilon = |A - a| \leqslant 0{,}5 \cdot 10^{m-n+1}. \qquad \text{(IV. 13)}$$

La magnitud $\varepsilon = 0{,}5 \cdot 10^{m-n+1}$ en este caso es el error absoluto límite.

Definición 2. *Las primeras n cifras decimales de un número aproximado se llaman exactas si el error absoluto de este número aproximado no es mayor que la unidad del orden de la última cifra conservada:*

$$\varepsilon = |A - a| \leqslant 1 \cdot 10^{m-n+1}. \qquad \text{(IV. 14)}$$

En este caso el error absoluto límite es la magnitud $\varepsilon = 1 \times \times 10^{m-n+1}$.

Para satisfacer la definición 1, los números se redondean por la regla de adición. Esta regla se puede formular del siguiente modo. Supongamos que después de redondear en el número deben quedar n cifras significativas. En tal caso:

si la $(n + 1)$-sima cifra suprimida es menor que 5, la n-sima cifra conservada no varía;

si la $(n + 1)$-sima cifra suprimida es mayor que 5, la n-sima cifra conservada se aumenta en 1;

si la $(n + 1)$-sima cifra suprimida es igual a 5, pueden ocurrir dos casos:

1) *entre las cifras suprimidas, además de la cifra 5 hay otras distintas de cero (en este caso la n-sima cifra conservada se aumenta en 1);*

2) *todas las demás cifras suprimidas, salvo la cifra 5, son ceros (en este caso la n-sima cifra conservada se aumenta en 1, si ella es impar, y no varía, si ella es par).*

La última regla es algo arbitraria, pero si se la sigue sistemáticamente, los errores que se introducen en los cálculos, de gran número de operaciones, deben aproximadamente compensarse. Si se toma la definición 2, al redondear el número se pueden simplemente suprimir cifras excedentes.

El error relativo de un número aproximado se puede determinar si se conoce la cantidad de cifras exactas de ese número. La cantidad de cifras exactas de un número redondeado se conoce (ella se puede determinar para cualquier número cuyo error absoluto se conoce). Para un número redondeado correctamente (es decir, de un número para el cual el error absoluto se determina por la desigualdad (IV. 13)) con n cifras exactas, siendo $n \geqslant 2$, el error relativo se determina por la desigualdad

$$\delta = \frac{\varepsilon}{a} = \frac{0{,}5 \cdot 10^{m-n+1}}{\alpha_m \cdot 10^m + \alpha_{m-1} \cdot 10^{m-1} + \ldots} \leqslant \frac{0{,}5 \cdot 10^{m-n+1}}{\alpha_m \cdot 10^m} = \frac{0{,}5}{\alpha_m \cdot 10^{n-1}}$$

(IV. 15)

donde α_m es la primera cifra significativa de este número. (Para $n = 1$ se obtiene la *misma* desigualdad, pero disminuida). El error relativo límite se determina por la igualdad

$$\delta_{lím} = \frac{0{,}5}{\alpha_m}\left(\frac{1}{10}\right)^{n-1}. \qquad \text{(IV. 16)}$$

No siempre todas las cifras significativas de un número aproximado son exactas, en el sentido en que se definió antes (puesto que, evidentemente, no todos los números aproximados son correctamente redondeados). Frecuentemente en el número aproximado se escribe a la derecha una cifra significativa de más, que no es exacta (es decir, su error absoluto supera la mitad de la unidad de su orden decimal). Cuando el error absoluto de este número no supera *dos unidades* del último orden decimal, la cifra falsa (en el sentido antes dicho) se llama ambiguo (dudoso). Por último, pueden haber números aproximados, cuyo error supera dos unidades del orden de la última cifra e incluso puede incluir dos o más cifras significativas. Tales números aproximados se encuentran frecuentemente. En el caso general sus errores no son errores absolutos límites del número. El error relativo límite de tal número se determina por la fórmula

$$\delta_{lím} = \frac{\varepsilon}{\alpha_m}\left(\frac{1}{10}\right)^{n-p} \qquad \text{(IV. 17)}$$

donde n es la cantidad de cifras exactas; p es el número de cifras significativas después de la coma. La fórmula (IV. 17) se aplica cuando sólo la última cifra significativa es falsa. Si el número contiene varias cifras falsas, $\delta_{lím}$ se determina por la fórmula

$$\delta_{lím} = \frac{\varepsilon}{\alpha_m}\left(\frac{1}{10}\right)^{(l-1)-p} = \frac{\delta}{\alpha_m}\left(\frac{1}{10}\right)^{m}, \qquad \text{(IV. 17 a)}$$

que es la más general. Aquí l es la cantidad de cifras significativas del número; m es el número de orden superior.

Las fórmulas (IV. 17) y (IV. 17a) se pueden obtener del siguiente modo. De la fórmula (IV. 12) se deduce que para $m = 0$ se obtienen las unidades, para $m = 1$, las decenas, etc., es decir, si l es la cantidad de cifras significativas del número, y p es la cantidad de cifras significativas después de la coma, $(l - p)$ es la cantidad de cifras significativas de la parte entera, igual a $m + 1$. Por lo tanto, $l - p - 1 = m$. Esta es la correlación general entre las distintas características de un número en la notación decimal. El númeo a se sustituye aproximadamente por $\alpha_m \cdot 10^m$. En este caso, δ sólo puede crecer. En el caso de la fórmula (IV.17) la cantidad de cifras exactas en la unidad es menor que la cantidad de cifras significativas l, es decir, $n = l - 1$. Por la correlación antes expuesta $\alpha_m \cdot 10^m = \alpha_m \cdot 10^{l-p-1} = \alpha_m \cdot 10^{n-p}$ las fórmulas (IV. 15) y (IV. 16) se obtienen después de sustituir el valor de ε de la Ec. (IV.13) en la Ec. (IV. 17a).

Ejemplo IV. 2. La constante de Planck h se pone en las tablas de constantes universales en la forma

$$h = (6{,}62377 \pm 0{,}00027) \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}.$$

Es evidente que por definición en el número 6,62377 serán exactas cuatro cifras: 6,623. El error relativo límite se determina por la fórmula (IV. 17a).

$$\delta_{lim} = \frac{2{,}7 \cdot 10^{-4}}{6} \left(\frac{1}{10}\right)^{4-1-3} = \frac{2{,}7 \cdot 10^{-4}}{6} \approx 5 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-3}\ \%.$$

Si se conoce el error relativo del número (en el caso general, proximo al verdadero, y no límite), se puede determinar el error absoluto límite del número y la cantidad de cifras exactas en él.

El error absoluto límite se puede determinar por la fórmula aproximada

$$\varepsilon_{lim} = (\alpha_m + 1) \cdot 10^{l-p-1}\delta = (\alpha_m + 1) \cdot 10^m\delta \qquad \text{(IV. 18)}$$

(las designaciones son iguales a las de la fórmula (IV. 17a)). Aquí utilizamos la correlación $\varepsilon = a\delta$, pero sólo se aumentó a ciencia cierta el número α_m (y con ello la magnitud de ε), suprimiendo todas las cifras significativas, a excepción de α_m y aumentando la última en 1. El error absoluto límite, calculado por la fórmula (IV. 18) es próxima al valor exacto determinado por la fórmula $\varepsilon = a\delta$, en todos los casos, a excepción de aquellos en que la cifra α_{m-1} es igual a 0 o a pocas unidades, y la cifra α_m también es pequeña.

La cantidad de cifras exactas en el número, si se conoce su error relativo (no límite), se puede determinar del siguiente modo. Supongamos que $\delta \leqslant \frac{1}{2 \cdot 10^n}$. En tal caso por la fórmula (IV. 18)

$$\varepsilon \leqslant \varepsilon_{lim} = (\alpha_m + 1) \cdot 10^m \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^{-n} \leqslant \frac{1}{2} \times 10^{m-n+1}. \qquad \text{(IV. 19)}$$

En el segundo miembro de la desigualdad $\alpha_m + 1$ se ha sustituido por 10. De este modo, el número a contiene a ciencia cierta n cifras exactas (compárese con la fórmula IV. 13).

En las tablas matemáticas todas las cifras significativas son exactas (de acuerdo a la definición 1). De este modo, el error relativo de las tablas de cuatro valores para los números que contienen cuatro cifras significativas, no supera la magnitud

$$\delta_{lim} = \frac{0{,}5}{1 \cdot 10^3} = 5 \cdot 10^4 = 0.05\%.$$

Respectivamente para las tablas de cinco cifras el error del número que contiene 5 cifras significativas, no es mayor que 0,005%. En las guías que contienen magnitudes físicas y químicas, los números dados en las tablas de ordinario son exactos de acuerdo

a la definición 2, es decir, su error no es mayor que ± 1 de la última cifra.

Sin embargo, esta regla no siempre se cumple y no siempre se indica el error de las magnitudes dadas. A veces en las tablas existe una nota que establece la exactitud de los números contenidos. Por ejemplo, en la "Guía de química" (t. 1, págs. 17—18, 1962) en la tabla de las masas atómicas relativas la última cifra de casi todos los elementos está determinada con la exactitud de $\pm 0{,}5$. Excepción: para seis elementos los errores serán mayores (la última cifra no es verdadera) debido a las oscilaciones de la composición isotópica natural. Para cinco elementos están indicados los errores experimentales, al determinarlos, los cuales también son mayores que 0,5 de la unidad de la última cifra. Para la longitud de los enlaces moleculares y los valores de los ángulos de valencia los errores, como regla, se dan al lado de cada magnitud por separado de acuerdo a la precisión experimental de su determinación. En la mayoría de las otras tablas de esta guía no se indican los errores de las magnitudes dadas. Al calcular con estas magnitudes se puede suponer que ellas tienen un error absouto igual a ± 1 en la última cifra.

§ 3. Errores de los resultados de las operaciones aritméticas fundamentales

Adición de números aproximados. Las operaciones aritméticas elementales con los números aproximados se podrían haber examinado en el párrafo siguiente, donde se exponen los métodos generales para hallar los errores de las funciones conforme a los errores conocidos de los argumentos; sin embargo, para simpleza de exposición conviene dedicar una parte especial a estas operaciones.

Veamos al principio la suma de un número finito de números aproximados, considerando que todos los sumandos tienen igual signo,

$$a_1 + a_2 + a_3 + \ldots + a_n.$$

De acuerdo a la definición de número aproximado se puede escribir

$$A = A_1 + A_2 + \ldots + A_n = a_1 + \Delta a_1 + a_2 + \Delta a_2 + \ldots + a_n + \Delta a_n = = (a_1 + a_2 + \ldots + a_n) + (\Delta a_1 + \Delta a_2 + \ldots + \Delta a_n).$$

Aquí A es un valor exacto desconocido de la suma. En el segundo miembro de la igualdad en el primer paréntesis se encuentra el valor aproximado de la suma, y en el segundo, el error de la suma de los números aproximados dados. Puesto que las cifras de los errores Δa_i no los conocemos, suponemos la peor variante, es decir, cuando las cifras de todos los errores son iguales. De este

modo, obtenemos en realidad el error límite de la suma

$$\varepsilon_{lím} = |\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \dots + |\Delta a_n| = \varepsilon_1 + \varepsilon + \dots + \varepsilon_n. \quad (IV.20)$$

Si las magnitudes ε_i son los errores absolutos límites de los sumandos,

$$\varepsilon_{lím} = (\varepsilon_{1\,lím} + \varepsilon_{2\,lím} + \dots + \varepsilon_{n\,lím}) \geqslant$$

$$\geqslant |\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \dots + |\Delta a_n| = \varepsilon'_{lím}.$$

De esta manera, se puede dar la siguiente definición: *el error absoluto límite de la suma de números aproximados es igual a la suma de los errores absolutos límites de los sumandos:*

$$\left|\sum_i A_i - \sum_i a_i\right| = |A - a| \leqslant \sum_i \varepsilon_{i\,lím} = \varepsilon'_{lím}, \quad (IV.21)$$

donde

$$\sum_i A_i = A \text{ y } \sum_i a_i = a.$$

De esta definición se deduce, también, que $\varepsilon_{lím}$ no puede ser menor que el mayor de los errores $\varepsilon_{i\,lím}$. De tal forma, el menor error posible de la suma se determina por el error del sumando menos exacto. Esto no significa que no sea necesario alcanzar una exactitud más alta de los demás sumandos. Puesto que los errores se acumulan, el error total dependerá también del error de los sumandos más exactos. Sin embargo, no es necesario tomar estos sumandos con un número excesivo de cifras (es decir, con excesiva exactitud).

El error relativo límite de la suma de números aproximados se determina por la fórmula general

$$\delta_{lím} = \frac{\varepsilon_{lím}}{A} \approx \frac{\varepsilon_{lím}}{a}, \quad (IV.22)$$

donde

$$A = \left|\sum_i A_i\right|, \quad a = \left|\sum_i a_i\right| \text{ y } \varepsilon_{lím} = \sum_i \varepsilon_{i\,lím}.$$

Cuando se conocen las cifras de los errores (por ejemplo, si se redondean los números exactos que entran en la suma) se puede calcular el valor exacto de δ

$$\delta = \left|\frac{\sum_i \Delta a_i}{A}\right| \approx \left|\frac{\sum_i \Delta a_i}{a}\right| \leqslant \frac{\varepsilon_{lím}}{a}. \quad (V.23)$$

En el caso general los errores relativos de los sumandos son distintos y se pueden hallar los límites, en los que se encuentra el error relativo de la suma. En efecto, por definición (puesto que $\varepsilon_i = \delta_i A_i$)

$$\delta_{lím} = \frac{A_1 \delta_{1\,lím} + A_2 \delta_{2\,lím} + \dots + A_n \delta_{n\,lím}}{A_1 + A_2 + \dots + A_n}. \quad (IV.24)$$

Supongamos que entre los errores δ_i existe el máximo $\delta_{máx}$ y el mínimo $\delta_{mín}$. En tal caso, si sustituimos al principio todos los δ_i

por δ_{max}, y luego por δ_{min}, obtendremos la correlación

$$\delta_{max} > \delta_{lim} > \delta_{min}. \qquad (IV.25)$$

De este modo, el error relativo límite de la suma de varios números aproximados no puede ser mayor que el mayor de los errores relativos de los sumandos.

Para evitar confusiones hay que subrayar una vez más el carácter doble del concepto de *"error límite"* en las operaciones con números aproximados. Por un lado el término "límite" significa que los errores de los sumandos (independientemente de que ellos sean o no límites) *siempre se suman*, es decir, se supone la variante menos favorable; por otro lado, al determinar el error límite del resultado se recomienda, en el caso general, utilizar los errores *límites* de los sumandos, a pesar de que en casos particulares se pueden utilizar los valores exactos de estos errores.

Sustracción de números aproximados. La regla obtenida en el párrafo anterior para el error de la suma de números aproximados de un mismo signo se puede extender al caso de la *suma algebraica* de números aproximados. La regla general se formula así: *el error absoluto límite de la suma algebraica es igual a la suma de los errores absolutos límites de los sumandos.* Como caso particular de aquí se puede obtener la regla que determina el error absoluto límite de la diferencia de dos números aproximados. Este error será igual a la suma de los errores absolutos límites del minuendo y del sustraendo.

El error relativo límite de la diferencia de dos números aproximados se expresa por la fórmula

$$\delta_{lim} = \frac{\varepsilon_{1\ lim} + \varepsilon_{2\ lim}}{A_1 - A_2} \approx \frac{\varepsilon_{1\ lim} + \varepsilon_{2\ lim}}{a_1 - a_2} = \frac{\varepsilon_{lim}}{a_1 - a_2}. \qquad (IV.26)$$

Al calcular la diferencia de dos números aproximados, cuando a_1 y a_2 son de magnitudes próximas, es decir, la diferencia es pequeña, comparada con los propios números, se produce lo que se llama "pérdida de la exactitud", cuando el error relativo de la diferencia resulta ser bastante mayor que los errores relativos del minuendo y del sustraendo.

Para aclarar lo dicho veamos el siguiente ejemplo.

Ejemplo IV.3. Supongamos que hay que determinar el efecto térmico de la reacción de isomerización:

$$\text{hexeno-2 } cis \rightarrow \text{hexeno-2 } trans - \Delta H^{\circ}.$$

Esto se puede hacer mediante los calores de formación normales o con los calores de combustión. En este caso se conocen los calores de combustión y los calores de formación.

Cálculo por los calores de formación. Sean dados:

$$\Delta H^{\circ} \text{ (hexeno-2 } cis) = -11{,}56 \text{ kcal/mol},$$

$$\Delta H^{\circ} \text{ (hexeno-2 } trans) = -12{,}56 \text{ kcal/mol}.$$

Las magnitudes de los errores no están indicadas en las tablas, por eso vamos a considerar que el error absoluto en ambos casos es igual a 0,01 kcal/mol (véase el párrafo anterior). En tal caso, el error relativo límite será, por la fórmula (IV. 17) (considerando que son exactas tres cifras), en ambos casos, igual a $1 \cdot 10^{-3}$ ó 0,1%. El efecto térmico de la reacción de isomerización es igual a

$$\Delta H^\circ_4 = \Delta H^\circ \text{ (hexeno-2 } \textit{trans}) - \Delta H^\circ \text{ (hexeno-2 } \textit{cis}) =$$
$$= -12{,}56 + 11{,}56 = -1{,}00 \text{ kcal/mol.}$$

El error absoluto límite de la magnitud ΔH° es igual a la suma de los errores absolutos del minuendo y del sustraendo, es decir,

$$\varepsilon_{\Delta H^\circ} = 0{,}01 + 0{,}01 = 0{,}02 \text{ kcal/mol,}$$

y el error relativo límite de la magnitud ΔH° es igual a

$$\delta_{\Delta H^\circ} = 0{,}02 : 1{,}00 = 0{,}02 = 2\%,$$

es decir, el error relativo del resultado es 20 veces mayor que los errores relativos de los datos iniciales.

Cálculo por los calores de combustión. Sean dados

$$\Delta H^0_{\text{com}} \text{ (hexeno-2} \textit{cis}) = -962{,}66 \text{ kcal/mol.}$$
$$\Delta H^0_{\text{com}} \text{ (hexeno-2 } \textit{trans}) = -961{,}66 \text{ kcal/mol.}$$

Vamos a considerar que el error absoluto de estas magnitudes también es igual a 0,01 kcal/mol. En ambos casos el error relativo límite será aproximadamente igual a 10^{-5} ó 0,001%:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{\text{com}} \text{ (hexeno-2 } \textit{cis}) - \Delta H^0_{\text{com}} \text{ (hexeno-2 } \textit{trans}) =$$
$$= -1{,}00 \text{ kcal/mol.}$$

Puesto que el error relativo del resultado es igual, como en el cálculo anterior, a 2%, en este caso la exactitud disminuye 2000 veces. De ese modo, la exactitud disminuye siempre que tengamos que hallar la magnitud que nos interesa como diferencia de dos números grandes; además, en un grado tanto mayor, cuanto mayor sean estos propios números. Como se aprecia del ejemplo, la pérdida de exactitud es especialmente grande al utilizar los calores de combustión. Si estos calores fuesen conocidos con menor exactitud, que la admitida por nosotros, los errores relativo y absoluto de su diferencia crecerían de modo considerable, y la pérdida de exactitud permanecería igual (a pesar de que el error absoluto de la diferencia, naturalmente, también crecería). De esta manera, cuando hay que utilizar la diferencia de dos magnitudes grandes, se debe tratar de que esas magnitudes sean determinadas con la máxima exactitud posible.

Otro medio es el aumento de la diferencia. Como ejemplo se puede dar la determinación de los calores de vaporización por la ecuación de Clapeyron — Clausius (o la energía de activación por la ecuación de Arrhenius):

$$\lambda = \frac{R \ln \frac{p_2}{p_1} T_1 T_2}{T_2 - T_1}.$$

Aquí la exactitud de cálculo de λ se determina principalmente por la exactitud de la diferencia $T_2 - T_1$ (véase el ejemplo V.5). Generalmente la diferencia de las temperaturas es pequeña en comparación con los propios valores de T_1 y T_2. Para disminuir el error de ordinario se trata de ampliar el intervalo de temperatura. Sin embargo, no hay que ampliarlo mucho, ya que en ese caso las fórmulas de Clapeyron — Clausius y de Arrhenius no se pueden aplicar por ser aproximadas.

Multiplicación de números aproximados. En el caso de la multiplicación y la división, el error relativo del resultado se determina con más sencillez. Para deducir la regla general de determinación del error del producto se puéde multiplicar directamente $a_i + \Delta a_i$ y después suprimir todos los términos que contienen el producto de dos o más magnitudes Δa_i, puesto que estos productos se pueden considerar magnitudes infinitésimas de segundo, tercero, etc. orden en comparación con las magnitudes Δa_i (por hipótesis $\Delta a_i \ll a_i$). Sin embargo, más vale examinar cierto método general, utilizado más adelante al determinar los errores de las funciones.

Supongamos que $a = a_1 a_2 \ldots a_n$ es el producto de n números aproximados. Procediendo a la logaritmación de esta expresión (en particular, tomamos los logaritmos naturales):

$$\ln a = \ln a_1 + \ln a_2 + \ldots + \ln a_n.$$

Con la exactitud de hasta las infinitésimas del segundo orden

$$d \ln a_i = \frac{da_i}{a_i}$$

y

$$da_i = \Delta a_i \leqslant |\Delta a_i| = \varepsilon_i.$$

Puesto que los errores son pequeños en comparación con los propios números a_i, se puede admitir aproximadamente que

$$\frac{\Delta a}{a} \approx \frac{\Delta a_1}{a_1} + \frac{\Delta a_2}{a_2} + \ldots + \frac{\Delta a_n}{a_n} \approx \frac{\Delta a_1}{A_1} + \frac{\Delta a_2}{A_2} + \ldots + \frac{\Delta a_n}{A_n}, \tag{IV.27}$$

donde Δa_i son los errores (en el caso general éstos pueden ser errores límites) de los números aproximados a_i. Puesto que no

conocemos los signos de Δa_i, nuevamente elegimos la peor variante y tomamos los valores absolutos de estas magnitudes

$$\frac{\Delta a}{a} \leqslant \frac{\Delta a_{lim}}{a} = \frac{\varepsilon_{lim}}{a} = \frac{|\Delta a_1|}{a_1} + \frac{|\Delta a_2|}{a_2} + \ldots + \frac{|\Delta a_n|}{a_n} =$$
$$= \frac{\varepsilon_1}{a_1} + \frac{\varepsilon_2}{a_2} + \ldots + \frac{\varepsilon_n}{a_n} \approx \frac{\varepsilon_1}{A_1} + \frac{\varepsilon_2}{A_2} + \ldots + \frac{\varepsilon_n}{A_n} =$$
$$= \delta_1 + \delta_2 + \ldots + \delta_n. \quad \text{(IV. 28)}$$

De este modo, se puede determinar el error relativo límite del producto

$$\delta_{lim} = \frac{\varepsilon_{lim}}{a} = \delta_1 + \delta_2 + \ldots + \delta_n, \quad \text{(IV. 29)}$$

donde $\delta_1, \delta_2, \ldots, \delta_n$ en el caso general son los errores relativos límites (si $\varepsilon_i = \varepsilon_{i\,lim}$), es decir, *el error relativo límite del producto es igual a la suma de los errores relativos límites de los factores.* El error absoluto límite del producto se puede hallar por la fórmula

$$\varepsilon_{lim} = a\delta_{lim}.$$

Al multiplicar el número aproximado a por el número exacto k el error relativo límite del producto es igual, evidentemente, por la fórmula (IV. 29) al error relativo del número a, mientras que el error absoluto límite del producto es k veces mayor que el error absoluto del número a. En efecto,

$$\varepsilon_{lim} = (ka)\,\delta_{lim} = k(a\delta_{lim}) = k\varepsilon_a.$$

División de números aproximados. El error relativo del cociente de dos números aproximados se determina como en el caso del producto de números aproximados. Supongamos que

$$a = \frac{a_1}{a_2},$$

en tal caso,

$$\ln a = \ln a_1 - \ln a_2; \quad \frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta a_1}{a_1} - \frac{\Delta a_2}{a_2}.$$

Nuevamente proponemos la variante menos favorable, es decir, consideramos que todos los errores se suman, y tomamos los valores absolutos de los errores

$$\frac{|\Delta a|}{a} \leqslant \frac{|\Delta a|_{lim}}{a} = \frac{\varepsilon_{lim}}{a} = \frac{|\Delta a_1|}{a_1} + \frac{|\Delta a_2|}{a_2} = \frac{\varepsilon_1}{a_1} + \frac{\varepsilon_2}{a_2} \approx \frac{\varepsilon_1}{A_1} + \frac{\varepsilon_2}{A_2} =$$
$$= \delta_1 + \delta_2. \quad \text{(IV.30)}$$

El error relativo límite del cociente se puede determinar del siguiente modo:

$$\delta_{lim} = \frac{\varepsilon_{lim}}{a} = \delta_1 + \delta_2, \quad \text{(IV. 31)}$$

es decir, éste es igual a *la suma de los errores relativos límites del dividendo y del divisor.*

El error absoluto límite del cociente se halla por el valor conocido de su error relativo límite y es igual a

$$\varepsilon_{\text{lím}} = a\delta_{\text{lím}}.$$

La división del número aproximado a por el número exacto k se puede considerar como el producto de a por $1/k$. En este caso, evidentemente, el error relativo límite del cociente es igual al error relativo del número a, pero el error absoluto límite del cociente es k veces menor que el error absoluto del número a. (Para recordar: al multiplicar o dividir un número aproximado por uno exacto, se puede considerar la notación del número aproximado en la forma: $a \pm \varepsilon$, donde ambos sumandos se multiplican o se dividen por k).

§ 4. Estimación de los errores de las funciones de argumentos aproximados

Error de la función de una variable independiente. Supongamos que se tiene cierta función conocida $y = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ de variables $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Hay que determinar el error absoluto y el relativo de la función por los errores conocidos de los argumentos.

Al principio examinemos la función de una variable. Supongamos que

$$y = f(x). \qquad \text{(IV. 32)}$$

Es evidente que el error del argumento Δx debe dar lugar al error de la función Δy. Esto se puede escribir del siguiente modo:

$$y + \Delta y = f(x + \Delta x). \qquad \text{(IV. 33)}$$

La función del segundo miembro de la igualdad la descomponemos en la serie de Taylor por las potencias de Δx

$$f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x)\,\Delta x + \frac{1}{2} f''(x)\,\Delta x^2 + \ldots = y + \Delta y.$$

A continuación suponemos que las mediciones son suficientemente precisas, de manera que la magnitud Δx es pequeña en comparación con x. Por eso se pueden suprimir los términos que contienen Δx de segundo grado y más. Obtenemos

$$y + \Delta y \approx f(x) + f'(x)\Delta x$$

o de acuerdo a la Ec. (IV. 32)

$$\Delta y \approx f'(x)\Delta x. \qquad \text{(IV. 34)}$$

Admitiendo que $|\Delta y| = \varepsilon_y$ y $|\Delta x| = \varepsilon_x$, podemos escribir

$$\varepsilon_y = |f'(x)|\,\varepsilon_x. \qquad \text{(IV. 35)}$$

Para hallar el error relativo de y hay que dividir ambos miembros de la igualdad (IV. 34) por $y = f(x)$. Teniendo en cuenta que para la variable independiente x se satisface la identidad $\Delta x = dx$, obtenemos

$$\delta_y = \frac{\varepsilon_y}{|y|} = \frac{|\Delta y|}{|y|} \approx \frac{|df(x)|}{|f(x)|} = |d \ln f(x)| = \left| \frac{d}{dx} \ln f(x) \right| |\Delta x| =$$
$$= \left| \frac{d}{dx} \ln f(x) \right| \varepsilon_x. \quad \text{(IV. 36)}$$

De este modo, *el error absoluto de la función de una variable es igual al error absoluto del argumento multiplicado por la derivada de esta función, y su error relativo es igual a la derivada de su logaritmo natural (neperiano) multiplicada por el error absoluto del argumento (o simplemente a la diferencial de su logaritmo natural)*. Veamos algunos ejemplos.

Ejemplo IV. 4. Error de la potencia de un número aproximado.

Supongamos que $y = x^n$. Al principio hallamos el error relativo

$$\delta_y = \left| \frac{d}{dx} \ln x^n \right| \varepsilon_x = n \frac{\varepsilon_x}{x} = n \delta_x. \quad \text{(IV. 37)}$$

El error relativo de la potencia de un número aproximado es igual al error relativo de la base de la potencia multiplicada por el exponente.

El error absoluto de la potencia se determina con más sencillez por la fórmula

$$\varepsilon_y = y \delta_y = y n \delta_x,$$

aunque en principio se puede utilizar timbién otra fórmula obtenida de la (IV. 35)

$$\varepsilon_y = y' \varepsilon_x = n x^{n-1} \varepsilon_x.$$

Ejemplo IV.5. Error de la raíz de un número aproximado.

Supongamos que $y = \sqrt[n]{x}$. Utilizando el mismo procedimiento, obtenemos

$$\delta_y = \frac{1}{n} \delta_x, \quad \text{(IV.38)}$$

es decir, *el error relativo de la raíz de un número aproximado es igual al error relativo de ese número dividido por el índice.* El error absoluto se determina mejor por la fórmula

$$\varepsilon_y = \frac{y \delta_x}{n}.$$

Ejemplo IV. 6. Error del logaritmo natural de un número aproximado.

Supongamos que $y = \ln x$. Utilizando la fórmula (IV.36), obtenemos

$$\delta_y = \left| \frac{d}{dx} \ln \ln x \right| \varepsilon_x = \frac{\varepsilon_x}{\ln x} \cdot \frac{1}{x} = \frac{\delta_x}{\ln x} = \frac{\delta_x}{y}. \qquad \text{(IV. 39)}$$

Esta fórmula se utiliza con mucha frecuencia, ya que la función logarítmica está muy difundida en los problemas de química física. El error absoluto se puede hallar por la fórmula

$$\varepsilon_y = \delta_y y = \delta_x.$$

Ejemplo IV. 7. Veamos un ejemplo de función trigonométrica. Supongamos que $y = \operatorname{tg} \varphi$, en tal caso

$$\delta_y = \left| \frac{d}{d\varphi} \ln \operatorname{tg} \varphi \right| \varepsilon_\varphi = \frac{1}{\operatorname{tg} \varphi} \cdot \frac{1}{\cos^2 \varphi} \varepsilon_\varphi = \frac{\varepsilon_\varphi}{\operatorname{sen} \varphi \cos \varphi} = \frac{2\varepsilon_\varphi}{\operatorname{sen} 2\varphi}. \qquad \text{(IV. 40)}$$

Error de las funciones de varias variables independientes. La determinación del error absoluto y del relativo de la función de varias variables independientes es una operación generalizada, aplicada para la determinación de los errores de la función de una variable. Supongamos que

$$y = f(x_1, x_2, \ldots, x_n) \qquad \text{(IV. 41)}$$

es una función de tales variables, donde $x_1, x_2, \ldots, x_n$ son magnitudes aproximadas determinadas experimentalmente. Supongamos nuevamente que $|\Delta y| = \varepsilon_y$ y $|\Delta x_i| = \varepsilon_i$, y que las magnitudes Δx_i son tan pequeñas que los términos que contienen Δx_i de grado superior al primero se pueden suprimir. Entonces, desarrollando la función

$$y + \Delta y = f(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, \ldots, x_n + \Delta x_n) \qquad \text{(IV. 42)}$$

en la serie de Taylor y suprimiendo los términos de sobra, obtenemos

$$y + \Delta y \approx f(x_1, x_2, \ldots, x_n) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i,$$

de donde

$$\Delta y \approx \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \Delta x_i. \qquad \text{(IV. 43)}$$

Considerando que todos los errores tienen igual signo, obtenemos la expresión para el error absoluto límite de la función de n, variables

$$\varepsilon_{\text{lim}} \approx \sum_i \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| |\Delta x_i| = \sum_i \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \varepsilon_i. \qquad \text{(IV. 44)}$$

(En los cálculos prácticos los valores de las derivadas $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ se toman en los puntos correspondientes a los valores medidos de x_i o a las medias aritméticas de $\bar{x}_i$, si se ha realizado una serie de mediciones). Para obtener el error relativo límite de la función

hay que dividir ambos miembros de la igualdad por $y = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$

$$\delta_{lim} = \frac{e_{lim}}{y} \approx \sum_i \left| \frac{1}{f} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \Delta x_i = \sum_i \left| \frac{\partial}{\partial x_i} \ln f \right| |\Delta x_i| =$$

$$= \sum_i \left| \frac{\partial}{\partial x_i} \ln f \right| e_i = \sum_i \left| \frac{\partial}{\partial x_i} \ln f \right| |dx_i| = d \ln f(x_1, x_2, \ldots, x_n).$$

(IV. 45)

Las fórmulas (IV. 44) y (IV. 45) son fundamentales para los cálculos prácticos.

De este modo, *el error absoluto límite de la función de variables independientes es igual a la suma de las derivadas parciales de esta función, multiplicadas por los respectivos errores absolutos de los argumentos, según los cuales se diferencia, y el error relativo límite de esta función es igual a la suma de las derivadas parciales de su logaritmo natural, multiplicadas por los respectivos errores absolutos de los argumentos* (o a la diferencial total del logaritmo natural de esa función).

Mediante las fórmulas (IV. 44) y (IV. 45) se obtienen fácilmente las fórmulas deducidas antes para los errores de la suma, la diferencia, el producto y el cociente de números aproximados. Es evidente que la suma, la diferencia, etc. se pueden considerar como funciones de varias variables.

Aquí conviene hacer una observación, que puede ser extendida a todo lo expuesto antes. En principio la suma de magnitudes *constantes*, determinadas con ciertos errores, puede considerarse como una función de varias variables, tomada en el punto correspondiente a los valores dados de $x_1, x_2, \ldots, x_n$, donde esta función es continua. La función se puede desarrollar en ese punto en la serie de Taylor por grados de pequeños incrementos $\Delta x_1, \Delta x_2, \ldots, \Delta x_n$, que son iguales a los errores de las respectivas (en realidad constantes) magnitudes $x_1, x_2, \ldots, x_n$. En realidad así procedemos, utilizando la teoría general, por ejemplo, a la suma de magnitudes aproximadas. Esta tesis se puede extender a aquellos coeficientes constantes (pero determinados con cierto error), que entran en muchan fórmulas. Estos los podemos considerar como variables en una pequeña vecindad alrededor de su valor aproximado y aplicar a ellos la teoría general.

CAPITULO V

TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS DE MEDICIONES DIRECTAS E INDIRECTAS

Aplicaremos a continuación los resultados obtenidos en los capítulos anteriores al tratamiento de los resultados de mediciones de magnitudes físico-químicas. El presente capítulo lo dedicaremos a examinar el caso en que la magnitud físico-química que interesa al experimentador está directamente indicada por el aparato de medida, o bien puede ser obtenida de midiciones directas mediante el cálculo (mediciones indirectas), en tanto que el examen de las mediciones de las dependencias funcionales lo dejaremos para el siguiente capítulo.

Para tratar correctamente los resultados de las mediciones, escribir y estimar objetivamente la veracidad del valor obtenido de la magnitud que se mide, hay que tener en cuenta la precisión limitada del aparato de medida, así como estimar los errores sistemáticos y accidentales.

Antes de pasar al cálculo concreto de los errores de distinto tipo veamos la correlación entre los errores accidentales y los sistemáticos y el poder resolutivo de la escala del aparato de medida.

En mediciones concretas el poder resolutivo del aparato de medida y los errores sistemáticos actúan como magnitudes independientes del número de mediciones. Por otro lado, mediante el aumento del número de mediciones el error accidental puede hacerse tan pequeño como se quiera. Tal carácter de estos errores se debe a su distinta naturaleza.

Según la clase de precisión del aparato utilizado y de las condiciones de mediciones entre las magnitudes de estos errores puede haber distinta interrelación. Al utilizar aparatos de medida ordinarios el error accidental puede ser bastante menor que el poder resolutivo del aparato, que en este caso determina precisamente el error de las mediciones. Por el contrario, si se utiliza un aparato de alta clase, pero se observan con poca rigurosidad la constancia de las condiciones externas, el error accidental puede superar bastante el error de la escala del aparato. En ambos casos los errores sistemáticos pueden ser mayores o menores que los errores de la escala del aparato. Por lo tanto, en condiciones reales concretas es posible cualquier combinación mutua de las

magnitudes relativas de los tres tipos de errores. Sin embargo, en la mayoría de las mediciones prácticas tanto los errores sistemáticos como los accidentales superan el nivel de los errores de la escala del aparato. La correlación entre las magnitudes de los errores en función del número de mediciones se puede ilustrar por la gráfica de la fig. 17.

Suponiendo que los tres tipos de errores son mutuamente dependientes, *el error total conviene representarlo como suma de las componentes individuales*

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{esc.\,ap} + \varepsilon_{sis} + \varepsilon_{acc}. \qquad \text{(V. 1)}$$

De esta definición se deduce el caso límite: si $n \to \infty$, $\varepsilon_{acc} \to 0$ y el error total deviene igual a $\varepsilon_{esc.\,ap} + \varepsilon_{sis}$. Cuando $\varepsilon_{acc} \gg \varepsilon_{esc.\,ap} + \varepsilon_{sis}$ la precisión de las mediciones se determinará por el error accidental.

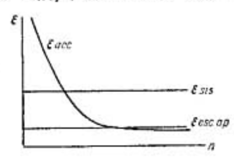


Fig. 17. Correlación entre distintos tipos de errores

Tiene sentido distinguir individualmente el *error*

$$\Delta = \varepsilon_{esc.\,ap} + \varepsilon_{sis}, \qquad \text{(V. 2)}$$

que caracteriza simultáneamente la precisión limitada del aparato de medida y el error sistemático. La conveniencia de introducir el error Δ se evidencia en que éste limita el número de cifras significativas exactas en los resultados de las mediciones directas (o indirectas). Este error hay que considerarlo al comienzo de los cálculos, si en adelante se presupone la realización de algunos cálculos estadísticos, por ejemplo, el cálculo de la media aritmética, el intervalo confidencial, el error accidental, la estimación de ciertas hipótesis estadísticas, etc.

§ 1. Consideración del error de la escala del aparato y errores sistemáticos

Lo característico del error de la escala del aparato y de los errores sistemáticos es que las magnitudes constantes, como regla, son pequeñas en comparación con la propia magnitud que se mide. Puesto que la magnitud buscada, en el caso general, es una función de las magnitudes que se miden directamente en el ensayo, la pequeñez del error de la escala del aparato y de los

errores sistemáticos permite calcular los errores de las funciones, según los errores conocidos de los argumentos, mediante las reglas elementales descritas en el cap. IV. Para dominar mejor estas reglas daremos ejemplos de su aplicación.

Consideración del error de la escala del aparato. *Vamos a caracterizar el intervalo de sensibilidad del aparato por la exactitud de lectura en la escala de medición del aparato, es decir, por el error de su escala* $\varepsilon_{esc.\,ap}(x)$, *aproximadamente igual al valor de una división* *. Así, por ejemplo, la medición de una longitud mediante una regla, en el mejor de los casos, se puede realizar con la precisión de lectura de $1 \cdot 10^{-1}$ mm. La misma medición con un micrómetro de tornillo garantiza una precisión de lectura del orden de $1 \cdot 10^{-2}$ mm. Si se utiliza un comparador, la precisión de la lectura se puede elevar en un orden más y llevar su magnitud hasta $1 \cdot 10^{-3}$ mm. Las magnitudes $1 \cdot 10^{-1}$ mm, $1 \cdot 10^{-2}$ mm y $1 \cdot 10^{-3}$ mm, siendo los errores absolutos de las escalas de los correspondientes aparatos de medida, caracterizan la precisión limitada de estos aparatos.

Veamos los siguientes ejemplos.

Ejemplo V.1. Al determinar una resistencia desconocida por el método de compensación la resistencia a medir W se calcula por la conocida fórmula

$$W = R\frac{1000 - a}{a}, \tag{V.3}$$

donde R es la resistencia patrón, y a es el brazo medido del puente de alambre y cursor en las divisiones de su escala. Aquí la magnitud directamente medida es a, en tanto que al experimentador le interesa cierta función W de la indicación del puente dicho.

Supongamos que la resistencia R se conoce exactamente, y el error absoluto de la escala del puente de alambre y cursor $\varepsilon_{esc.\,ap}(a) = 1$ div (una división de la escala) está dado por su clase de precisión. Hay que hallar el error absoluto $\varepsilon_{esc.\,ap}(W)$ de la resistencia que se mide, debido a la precisión del puente de alambre y cursor de medida, es decir, el error de su escala, si $R = 100$ ohmios $a = 365$ div del puente de alambre y cursor.

Hallamos la derivada

$$\frac{\partial W}{\partial a} = R\frac{\partial}{\partial a}\left(\frac{1000 - a}{a}\right) = R\frac{\partial}{\partial a}\left(\frac{1000}{a} - 1\right) = -R\frac{10^3}{a^2}. \tag{V.4}$$

Utilizando la fórmula (IV.44) y poniendo los valores numéricos, obtenemos

$$\varepsilon_{esc.\,ap}(W) = \frac{R}{a^2} \cdot 10^3 \varepsilon_{esc.\,ap}(a) = \frac{10^2 \cdot 10^3}{(365)^2} \cdot 1 = 0{,}751 \text{ ohmio}.$$

*) Si el indicador del aparato cae entre dos divisiones de la escala, entonces a ojo, o bien mediante un nonio la precisión de la lectura se puede llevar a veces hasta dos e incluso hasta una décima del intervalo de la escala y aumentar suplementariamente la precisión de la lectura.

De este modo, el error absoluto de la resistencia que se mide W, debido a la clase de precisión del puente de alambre y cursor de medida, es aproximadamente de 0,8 ohmio. La magnitud de la resistencia medida es igual a

$$W = 100 \frac{1000-365}{365} = 100 \frac{635}{365} = 173,97 = 174,0 \text{ ohmios.}$$

El cálculo expuesto indica que la clase de precisión del puente de alambre y cursor utilizado para las mediciones no permite medir la resistencia $W = 174,0$ ohmios con un error menor de 0,8 ohm. Por lo tanto, en la resistencia medida, incluso sin errores sistemáticos y accidentales, prácticamente sólo pueden ser verdaderas unidades enteras de ohmio.

Ejemplo V.2. Hallar el error absoluto en la medición de la f. e. m. de una pila de cobre-zinc por el método de compensación, vinculado con el error absoluto de la escala del puente de alambre y cursor $\varepsilon_{esc.\ ap}(a) = 1$ div, si la indicación del puente dicho para la pila normal (de Weston) $ac = 450$ div, y para el circuito que se mide $ac_x = 486$ div.

Al determinar la f. e. m. E_x de un cierto circuito desconocido por el método de compensación se utiliza la conocida fórmula

$$E_x = E_W \frac{(ac_x)}{(ac)}, \tag{V.5}$$

donde E_W es la f. e. m. de la pila normal, igual a 1,0183 V. Hallemos las derivadas

$$\frac{\partial E_x}{\partial (ac_x)} = E_W \frac{1}{(ac)}; \quad \frac{\partial E_x}{\partial (ac)} = -E_W \frac{(ac_x)}{(ac)^2}. \tag{V.6}$$

Sustituyendo estos valores de las derivadas en la fórmula (IV.44), obtenemos la expresión para el error absoluto $\varepsilon_{esc.\ ap}(E_x)$ en la f. e. m. buscada

$$\varepsilon_{esc.\ ap}(E_x) = E_W \left[\frac{1}{(ac)} \varepsilon_{esc.\ ap}(ac_x) + \frac{(ac_x)}{(ac)^2} \varepsilon_{esc.\ ap}(ac)\right]. \tag{V.7}$$

Puesto que la medición para la pila normal y para el circuito desconocido se ha realizado en un mismo puente de alambre y cursor, tendremos que

$$\varepsilon_{esc.\ ap}(ac_x) = \varepsilon_{esc.\ ap}(ac).$$

Sustituyendo los valores numéricos en la fórmula (V.7), hallamos

$$\varepsilon_{esc.\ ap}(E_x) = 1,0183 \left[\frac{1}{450} \cdot 1 + \frac{486}{(450)^2} \cdot 1\right] = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ V}.$$

La magnitud obtenida de $\varepsilon_{esc.\ ap}(E_x)$ indica que la precisión de la lectura por la escala del puente de alambre y cursor de medida

$\varepsilon_{esc.\,ap}(a) = 1$ div da lugar a una indeterminación en la f. e. m. medida

$$E_x = 1{,}0183\,\frac{486}{450} = 1{,}100\ \mathrm{V}.$$

aproximadamente de 0,005 V. De aquí se deduce que la precisión limitada del puente de alambre y cursor no permite medir la magnitud de la f. e. m., igual aproximadamente a 1 V, con un error menor que 0,005 V.

Consideración de los errores sistemáticos. En esta sección nos limitaremos a valorar la influencia de los errores sistemáticos insuperables de aparatos sobre el resultado final de las mediciones, suponiendo que se conocen tanto su fuente como su magnitud.

Si el error sistemático es bastante menor que la magnitud que se mide, la influencia de los errores sistemáticos de los argumentos sobre el resultado final, en el caso general de mediciones indirectas, para una función de varios argumentos se puede valorar por la fórmula (IV, 44).

Veamos los ejemplos.

Ejemplo V.3. Supongamos que en las condiciones del ejemplo V.1 la resistencia patrón R no se conoce exactamente, además, el error absoluto en su magnitud es igual a 0,1 ohmio. Este error entrará de igual modo en los resultados de todas las mediciones con el valor dado de la resistencia partón, y, por lo tanto, se lo puede considerar sistemático. Hay que valorar la influencia de este error sistemático en el resultado de la medición de la resistencia W, así como, teniendo en cuenta los resultados del ejemplo (V.1), calcular el error absoluto total $\Delta(W)$. Utilizando la fórmula (V.3) hallamos el valor de la derivada

$$\frac{\partial W}{\partial R} = \frac{1000 - a}{a}. \qquad \text{(V.8)}$$

De aquí, mediante la fórmula (IV.44) obtendremos

$$\varepsilon_{sis}(W) = \frac{1000 - a}{a}\,\varepsilon_{sis}(R) = \frac{635}{365}\cdot 0{,}1 = 0{,}174 \text{ ohmio}.$$

El error absoluto total $\Delta(W)$ en el valor de la resistencia medida, al utilizar el resultado del ejemplo (V.1), será

$$\Delta(W) = \varepsilon_{esc.\,ap}(W) + \varepsilon_{sis}(W) = 0{,}751 + 0{,}174 = 0{,}925 \text{ ohmio}.$$

De este modo, la indeterminación en la magnitud de W, debida a la inexactitud de la escala del puente de alambre y cursor de medida y el error sistemático en la magnitud de la resistencia patrón, es aproximadamente de 0,9 ohmio, lo que se puede escribir así

$$W = 174{,}0 \pm 0{,}9 \text{ ohmios}.$$

En este caso, el error sistemático en la magnitud de la resistencia patrón $e_{sis}(R) = 0,1$ ohmio da lugar sólo a un pequeño crecimiento del error en la magnitud de W que se determina. Si en adelante hay que realizar un cálculo cualquiera, será necesario tener en cuenta que en la magnitud de la resistencia W prácticamente son exactas (verdaderas) sólo las cifras significativas enteras.

Ejemplo V. 4. Supongamos ahora que en las condiciones del ejemplo anterior $e_{sis}(R) = 1$ ohmio. Por lo tanto

$$e_{sis}(W) = \frac{1000 - a}{a} e_{sis}(R) = \frac{635}{365} \cdot 1 = 1,74 \text{ ohmios.}$$

El error absoluto total en la resistencia W, en este caso será igual a

$$\Delta(W) = 0,751 + 1,74 = 2,491 \text{ ohmios,}$$

es decir, prácticamente 3 ohmios, de donde

$$W = 174 \pm 3 \text{ ohmios.}$$

De este modo, el error sistemático en la resistencia patrón $e_{sis}(R) = 1$ ohmio conduce a un crecimiento considerable del error en la magnitud de la resistencia W y ya la tercera cifra significativa tiene un error de magnitud considerable.

Por último, veamos un ejemplo algo más complejo.

Ejemplo V. 5. Supongamos que se necesita calcular el calor de evaporación λ del agua. Las tensiones de vapor medidas son iguales a: para 35° C $p = 42,2$ mm, y para 45° C $p = 71,9$ mm. Por la fórmula de Clapeyron — Clausius:

$$\lambda = \frac{R \ln \frac{p_2}{p_1} T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

podemos hallar el valor medio de λ para el intervalo de tempera turas dado. Respóndase a las siguientes preguntas:

1) ¿cuáles son los errores de las magnitudes iniciales?;

2) ¿cuál es el error absoluto y el relativo de λ?;

3) ¿cuántas cifras exactas (verdaderas) contiene λ?;

4) ¿con qué exactitud se pueden tomar las magnitudes iniciales para que, por un lado, no disminuya la exactitud de λ, y, por otro, no se recargue el cálculo con cifras innecesarias?;

5) ¿cuántas cifras significativas hay que tomar en los cálculos intermedios?;

6) ¿cuál es la magnitud que influye principalmente en el error de λ y cómo se puede disminuir este error?

No detallaremos las fuentes de los errores. Suponemos que los errores tienen un carácter no aleatorio (previsto).

Al principio siempre es útil componer la tabla de los errores absolutos y relativos de las magnitudes iniciales. Supongamos que las presiones están medidas con la precisión de $\pm 0,1$ mm, y

las temperaturas con la precisión de $\pm 0,2°$ (las temperaturas hay que tomarlas en °K)

$$p_1 = 42,2 \pm 0,1 \text{ mm}, \quad p_2 = 71,9 \pm 0,1 \text{ mm},$$
$$T_1 = 308,0 \pm 0,2° \text{ K}, \quad T_2 = 318,0 \pm 0,2° \text{ K}.$$

Además de esto,

$$R = 1,9872 \pm 0,00005 \text{ cal/mol}\cdot\text{grad}$$
$$\ln x = \frac{1}{M} \lg x = (2,30258509 \pm 0,000000005) \lg x.$$

De aquí se pueden hallar los errores absolutos y relativos de todas las magnitudes:

$$\varepsilon_{p_1} = 0,1 \text{ mm}, \qquad \delta_{p_1} = \frac{0,1}{40} \approx 0,003 = 0,3\%,$$
$$\varepsilon_{p_2} = 0,1 \text{ mm}, \qquad \delta_{p_2} = \frac{0,1}{70} \approx 0,0015 = 0,15\%,$$
$$\varepsilon_{T_1} = 0,2°, \qquad \delta_{T_1} = \frac{0,2}{300} \approx 0,0007 = 0,07\%,$$
$$\varepsilon_{T_2} = 0,2°, \qquad \delta_{T_2} = \frac{0,2}{300} \approx 0,0007 = 0,07\%,$$
$$\varepsilon_R = 5\cdot 10^{-5} \text{ cal/mol}\cdot\text{grad}, \quad \delta_R = \frac{5\cdot 10^{-5}}{2} = 2,5\cdot 10^{-5} = 2,5\cdot 10^{-3}\%,$$
$$\varepsilon_{1/M} = 5\cdot 10^{-9}, \quad \delta_{1/M} \approx 0.$$

Determinamos el error relativo límite de λ. Para ello utilizamos la fórmula (IV. 45):

$$\ln \lambda = \ln R + \ln\left(\ln \frac{p_2}{p_1}\right) + \ln T_1 + \ln T_2 - \ln (T_2 - T_1);$$

$$d \ln \lambda = \frac{d\lambda'}{\lambda} = \frac{dR}{R} + \frac{d\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\frac{p_2}{p_1}\cdot \ln \frac{p_2}{p_1}} + \frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} - \frac{dT_2 - dT_1}{T_2 - T_1};$$

$$\delta_{\lambda_{lim}} = \delta_R + \frac{\delta_{p_2/p_1}}{\ln \frac{p_2}{p_1}} + \delta_{T_1} + \delta_{T_2} + \delta_{T_2 - T_1};$$

$$\delta_{p_2/p_1} = \delta_{p_2} + \delta_{p_1} = 0,45\%;$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = 2,303 \lg \frac{71,9}{42,2} = 0,53; \quad \frac{\delta_{p_2/p_1}}{\ln \frac{p_2}{p_1}} = \frac{0,45\%}{0,5} = 0,9\%;$$

$$\delta_{T_1} + \delta_{T_2} = 0,14\%, \quad \delta_{T_2 - T_1} = \frac{0,2 + 0,2}{10} = 4\%;$$

$$\delta_{\lambda_{lim}} = 2,5\cdot 10^{-3}\% + 0,9\% + 0,14\% + 4\% \approx 5\% = 0,05.$$

Como era de esperar, el error más grande lo introduce la diferencia de temperaturas. Este error se puede disminuir aumentando la precisión de la medición de la temperatura o ampliando el intervalo de temperatura (esto último hay que realizarlo con cuidado para no pasar los límites de la aplicación de la fórmula). Surge también un error considerable debido a la inexactitud de las mediciones de las presiones.

Determinemos el número de cifras verdaderas de λ. De acuerdo a la desigualdad $\delta < 0{,}5 \cdot 10^{-1}$ λ tiene *una* cifra verdadera.

Evidentemente, el error de R no tiene ninguna importancia, es decir, R se puede redondear. Si se toma $R = 2{,}0$, el error relativo de esta magnitud es igual a

$$\delta_R \approx \frac{0{,}013}{2} = 0{,}006 = 0{,}6\%,$$

es decir, tal redondeo es bastante grosero. Si se toma $R = 1{,}99$, el error relativo es igual a

$$\delta_R \approx \frac{0{,}0028}{2} \approx 0{,}0015 = 0{,}15\%.$$

Tal redondeo no introduce un error importante.

Se puede redondear también la magnitud $1/M$. Antes utilizamos el valor 2,303. Valoremos su error relativo

$$\delta_{1/M} = \frac{0{,}0004}{2} = 0{,}0002 = 0{,}02\%.$$

Semejante redondeo prácticamente no introduce un error en el resultado.

Determinemos también la magnitud R/M que frecuentemente se encuentra en los cálculos físico-químicos.

En la aproximación dada

$$\frac{R}{M} = 1{,}99 \cdot 2{,}303 = 4{,}58297$$

y

$$\delta_{R/M} = 0{,}15\% + 0{,}02\% = 0{,}17\%.$$

Hallemos el número de cifras exactas (verdaderas). Puesto que

$$0{,}0017 < 0{,}5 \cdot 10^{-2},$$

este número tiene 2 cifras exactas. Su error absoluto es igual a

$$\varepsilon_{R/M} \approx 4{,}58 \cdot 0{,}002 \approx 0{,}01.$$

Si se toma $R = 1{,}987$, su error relativo es

$$\delta_R \approx \frac{0{,}0002}{2} = 0{,}0001 = 0{,}01\%.$$

En este caso, $R/M = 1{,}987 \cdot 2{,}303 = 4{,}576061$. $\delta = 0{,}01\% + 0{,}02\% = 0{,}03\% = 0{,}0003$. Puesto que $0{,}0003 < 0{,}5 \cdot 10^{-3}$, el nú-

mero de cifras exactas es igual a 3. El error absoluto $\varepsilon \approx 0,0015$. Por lo tanto, $R/M = 4,5760 \pm 0,0015$.

Para nuestro cálculo es suficiente tomar R/M con dos cifras exactas (verdaderas). Todas las magnitudes, que entran en el cálculo, es suficiente tomarlas también con dos cifras exactas (conservando una cifra falsa):

$$\lambda = \frac{4,58 \cdot \lg \frac{71,9}{42 \cdot 2} \cdot 308 \cdot 318}{10} = \frac{4,58 \cdot 0,232 \cdot 308 \cdot 318}{10} = 10\,400 \ \frac{\text{cal}}{\text{mol}}.$$

El error absoluto límite es

$$\varepsilon_{\lambda_{\lim}} = 10\,400 \cdot 0,05 \approx 500 \text{ cal/mol},$$

$$\lambda = 10\,400 \pm 500 \text{ cal/mol}.$$

Formalmente la magnitud λ tiene 2 cifras exactas: 1 y 0, lo que contradice al valor de $\delta = 0,05$, de donde se deduce que sólo una cifra será exacta. Sin embargo, este caso es exclusivo y se refiere únicamente a los primeros números de cada orden (es decir, a los números cuyos $\alpha_m = 1$, y $\alpha_{m-1} = 0$ ó a un número pequeño).

Basándonos en este ejemplo y en los anteriores podemos formular algunas reglas prácticas:

a) *antes del cálculo se recomienda determinar los errores relativos de todas las magnitudes que entran en el cálculo y el número de cifras exactas en ellas;*

b) *determinar el error relativo y el número de cifras exactas del resultado;*

c) *redondear todos los números de menera que la cantidad de cifras exactas en ellos sea una unidad superior a la cantidad de cifras exactas del resultado (para los números redondeados incorrectamente consérvese una cifra falsa);*

d) *en todas las magnitudes intermedias hay que tomar un número de cifras que superen en dos unidades el número de cifras exactas del resultado.*

El número de cifras exactas(verdaderas) se puede determinar tanto por la desigualdad que afecta la fórmula (IV. 19), como por la magnitud del error absoluto(se recomienda utilizar la definición I de la pág. 58).

Las reglas antes expuestas no son universales. Cuando en el cálculo entran números redondeados, que se pueden tomar con un grado de exactitud cualquiera o suficientemente grande, y es necesario hallar la diferencia de dos números próximos por su valor, esos números se deben tomar con un gran número de cifras significativas para que el error de la diferencia sea bastante pequeño. En tales casos (por ejemplo, en los cálculos por el método de los cuadrados mínimos) en los cálculos intermedios aparecen números con una gran cantidad de cifras significativas. Pero, también en este caso el resultado final tiene, naturalmente, sólo un número

limitado de cifras exactas, que determinan la exactitud de los datos iniciales.

Lamentablemente, en la teoría de los cálculos aproximados no existen reglas establecidas sólidamente con respecto al número de cifras significativas, que se deben considerar en los cálculos intermedios. Por lo visto, en cada caso concreto este número hay que elegirlo de distinto modo. En los ejemplos dados en este capítulo y en los siguientes, el lector obtendrá una idea sobre la cantidad de cifras significativas con que se realizan los cálculos intermedios en uno u otro caso.

§ 2. Consideración de los errores accidentales

En el párrafo anterior se demostró que la precisión limitada del aparato de medida y la existencia de errores sistemáticos se puede considerar con el cálculo de los errores absolutos en la magnitud que se mide por la fórmula (IV. 44). Esta forma de considerar esos factores ha sido posible porque ellos actúan constantemente, sin variar sustancialmente durante el ensayo. Para considerar los factores aleatorios hay que recurrir al modelo probable del proceso de mediciones y aplicar los métodos de la estadística matemática.

Puesto que la limitación de la precisión del aparato de medida y los errores sistemáticos restringen el número de cifras significativas exactas en la magnitud que se mide, en los resultados de las mediciones directas de la magnitud x, así como en cualquiera de su función $y = f(x)$ no tiene sentido escribir un número excesivo de cifras significativas. De acuerdo a esto, *convendremos en escribir en las magnitudes x, y (así como $\bar{x}$ e $\bar{y}$), o en otras magnitudes cualesquiera, calculadas de ellas, tantas cifras significativas como se necesita en la magnitud del error absoluto total $\Delta(x)$ (o $\Delta(y)$), determinado antes* (véase la ecuación (V. 2)). Sin embargo, cuando x, y u otras magnitudes calculadas de ellas, se utilizan como magnitudes de cálculo intermedias, para evitar errores de cálculo se recomienda dejar un número de cifras significativas mayor que el exigido por la regla anterior (véase el párrafo anterior).

Análogamente nos atendremos a la regla tocante al número de cifras significativas cuando y es una función de varios argumentos.

Mediciones directas. Supongamos que tenemos n magnitudes $x_1, x_2, \ldots, x_n$ obtenidas en las mediciones directas de una cierta magnitud x. Si estas mediciones han sido efectuadas por un experimentador, en un mismo aparato utilizando análoga metodología e iguales condiciones iniciales, como regla, todas las mediciones tendrán idéntica precisión. Generalmente, esto ocurre en las mediciones físico-químicas. Por eso en adelante nos limitaremos a examinar sólo las mediciones de igual precisión.

La existencia de factores que actúan casualmente da lugar a que los resultados de las mediciones individuales sean magnitudes aleatorias, que oscilan alrededor de cierto valor medio, es decir, de la magnitud aleatoria media general que se examina, que determinamos antes en el § 2 del cap. I. De aquí se deduce que la acción de los factores aleatorios sobre la magnitud que se mide se considera, en principio, a base de dos problemas:

1) hallar por los datos de las mediciones una cierta estimación óptima de la media general de la magnitud que se mide;

2) determinar el grado de proximidad de esta estimación a la media general de la magnitud que se mide.

El segundo de los problemas enumerados es la estimación del error accidental. Ambos problemas pueden ser resueltos si suponemos que los resultados de las mediciones satisfacen la ley de distribución normal. Veamos cada uno de ellos por separado.

1. *Admitimos como estimación de la media general de la magnitud que se mide a la media aritmética de las observaciones, determinada por la fórmula* (I. 33), *que escribimos nuevamente*

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i.$$

En estadística matemática se demuestra que la media aritmética es un centro de dispersión con respecto al cual la suma de los cuadrados de las desviaciones es mínima. Por lo tanto, la elección de la estimación en forma de media aritmética es óptima en el sentido de los cuadrados mínimos de las desviaciones.

2. *Convenimos en estimar el grado de proximidad de la media aritmética a la media general por la magnitud del intervalo, cuyo centro es la media aritmética. En este caso los límites del intervalo los determinamos de manera que éste cubra con una probabilidad establecida la media general de la magnitud aleatoria que se mide. Denominaremos a este intervalo por intervalo confidencial y la probabilidad de que la media general caiga en él, por probabilidad fiducial.* La designaremos por la letra α.

La magnitud α determina el grado de certeza de que el intervalo confidencial dado cubre realmente la media general de la magnitud aleatoria que se mide. La probabilidad fiducial debe ser dada por el experimentador en función del grado de certeza deseado de la estimación, lo que se determina por los fines y planteos de la investigación experimental establecida. Generalmente la magnitud de la probabilidad fiducial se da igual a 0,95 (a veces también 0,975; 0,99; 0,999).

El intervalo confidencial para la media general de la magnitud aleatoria que se mide según la probabilidad dada de caer en él se puede construir mediante la magnitud aleatoria t y la función de distribución de Student (véase el cap. II, § 2). Tomamos la distri-

bución de Student puesto que el número de mediciones es limitado.

Utilizamos la fórmula (I.25), que determina los límites del intervalo confidencial por la probabilidad dada de que la magnitud aleatoria x caiga en él; como tal tomamos la magnitud de Student $t(f)$ con $f = n - 1$ grados de libertad, donde n es el número de mediciones

$$P[-t_{1-\alpha}(f) < t(f) < t_{1-\alpha}(f)] = \alpha. \qquad \text{(V. 9)}$$

A continuación ponemos en lugar de $t(f)$ su valor según la Ec. (II. 10). Obtenemos

$$P\left[-t_{1-\alpha}(f) < \frac{\bar{x} - \mu}{s(\bar{x})} < t_{1-\alpha}(f)\right] = \alpha. \qquad \text{(V. 10)}$$

Resolviendo la desigualdad entre corchetes respecto de μ, tendremos

$$P[\bar{x} - t_{1-\alpha}(f) \cdot s(\bar{x}) < \mu < \bar{x} + t_{1-\alpha}(f) \cdot s(\bar{x})] = \alpha \quad \text{(V. 11)}$$

La fórmula (V. 11) expresa la probabilidad α de que el intervalo con extremos

$$\bar{x} - t_{1-\alpha}(f)s(\bar{x}), \quad \bar{x} + t_{1-\alpha}(f)s(\bar{x})$$

cubre la media general de la magnitud que se mide. Por lo tanto, este intervalo será precisamente el intervalo confidencial buscado, que determina la certeza de la media aritmética, como estimación de la media general de la magnitud que se mide. *A la magnitud*

$$t_{1-\alpha}(f)\, s(\bar{x}) = t_{1-\alpha}(f) \frac{s(x)}{\sqrt{n}} = \varepsilon_{acc}(x), \qquad \text{(V. 12)}$$

es decir, a la mitad del intervalo confidencial la llamaremos error accidental. La magnitud $t_{1-\alpha}(f)$ para el número dado de grados de libertad $f = n - 1$ y la probabilidad α se halla mediante la tabla 2 del "Suplemento".

Teniendo en cuenta sólo el error accidental el resultado de las mediciones de una cierta magnitud x hay que escribirlo así:

$$x = \bar{x} \pm \varepsilon_{acc}(x) = \bar{x} \pm t_{1-\alpha}(f)\, s(\bar{x}) = \bar{x} \pm t_{1-\alpha}(f) \frac{s(x)}{\sqrt{n}}. \quad \text{(V. 13)}$$

Mediciones indirectas de la función de un argumento. Supongamos que se mide directamente la magnitud aleatoria x, y al experimentador le interesa una cierta función $f(x)$ conocida suya. Si la función es lineal, este caso no se diferenciará en nada del examinado en la parte anterior. Si la dependencia funcional es no lineal, en el caso general el análisis estadístico riguroso ofrece grandes dificultades de cálculo. Esto se debe a que para la distribución normal del argumento la ley de distribución de la función se diferencia, en general, de la normal y toda vez requiere buscarla para cada ley de distribución dada del argumento.

Sin embargo, el caso estudiado no se diferenciará en nada del examinado en la parte anterior, si se introduce la hipótesis simplificadora de que en pequeños intervalos de variación del argumento normalmente distribuido la función de este argumento también obedece a la ley de distribución normal. Mediante tal hipótesis se pueden obtener resultados completamente admisibles para fines prácticos y, al mismo tiempo, evitar la considerable complicación de los cálculos, que aparecen al resolver exactamente el problema y que dan, en realidad, sólo pequeñas correcciones a las magnitudes de los errores accidentales, hallados por el método simplificado.

Supongamos que $x_1, x_2, \ldots, x_n$ son los resultados de n mediciones de la magnitud aleatoria x. En tal caso, para cada x_i se puede hallar el respectivo valor de y_i, calcular la magnitud de la media aritmética $\bar{y}$ y la dispersión muestral $s^2(y)$. A continuación, aplicando el método análogo al utilizado en la parte anterior, para la magnitud del error accidental $\varepsilon_{acc}(y)$ se puede obtener la expresión

$$\varepsilon_{acc}(y) = t_{1-\alpha}(f)\, s(\bar{y}) = t_{1-\alpha}(f)\frac{s(y)}{\sqrt{n}}, \qquad \text{(V.14)}$$

donde $f = n - 1$ es el número de grados de libertad de la dispersión $s^2(y)$.

Al considerar sólo el error accidental el resultado de las mediciones de la función, en tal caso, se puede escribir así

$$y = \bar{y} \pm t_{1-\alpha}(f)\frac{s(y)}{\sqrt{n}}. \qquad \text{(V.15)}$$

Si $f(x)$ es una función bastante compleja y el cálculo repetido de la magnitud y_i según el valor correspondiente de x_i es dificultoso, se recomienda determinar, al principio, las magnitudes $\bar{x}$ y $s^2(x)$ por las mediciones dadas de $x_1, x_2, \ldots, x_n$, y luego calcularlas una vez de acuerdo a las magnitudes $\bar{y}$ y $s(y)$ mediante las fórmulas aproximadas (I.34) y (I.48)

$$\bar{y} = f(\bar{x}),$$

$$s(y) = \left|\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{x=\bar{x}} s(x).$$

Mediciones indirectas de la función de más de un argumento. Supongamos que tenemos conocida la función de unos cuantos argumentos $y = f(x_1, x_2, \ldots, x_k)$; además, las magnitudes $x_1, x_2, \ldots, x_k$ se miden directamente en el ensayo. Este es un ejemplo de mediciones indirectas en el caso más general. Un análisis estadístico riguroso del error accidental, como en la parte anterior, requiere la búsqueda de la ley de distribución de la función conforme a una ley de distribución conocida de los argumentos (supuestos, por ejemplo, normales para un número grande de

mediciones, y de Student para un número limitado). En el caso general la resolución de tal problema presenta grandes dificultades de cálculo. Por eso, la estimación rigurosa del error en este caso es difícil y prácticamente es vana. Por lo cual, utilizamos el método simplificado, que facilita considerablemente los cálculos, y al mismo tiempo da una estimación del error accidental suficientemente satisfactorio y aplicable para fines prácticos.

Introduzcamos las siguientes suposiciones.

1. Las magnitudes aleatorias $x_1, x_2, \ldots, x_k$ son independientes.
2. En pequeños intervalos de variación de los argumentos la función y está normalmente distribuida.
3. La dispersión muestral de la magnitud $\bar{y}$ es igual a la correspondiente general, es decir,

$$s_2(\bar{y}) = \sigma^2(\bar{y}).$$

Aplicando estas hipótesis el análisis del error accidental se reduce a lo siguiente:

Mediante la fórmula aproximada (I. 34) hallamos la magnitud

$$\bar{y} = f(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \ldots, \bar{x}_k),$$

donde $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \ldots, \bar{x}_k$ son las medias aritméticas de los respectivos argumentos. A continuación por la fórmula (I. 48) estimamos la dispersión muestral

$$s^2(\bar{y}) = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2_{x_i = \bar{x}_i} s^2(\bar{x}_i)$$

y de acuerdo a la suposición 3 la consideramos igual a la dispersión general $\sigma^2(\bar{y})$.

Las suposiciones o hipótesis introducidas permiten escribir

$$\varepsilon_{acc}(y) = U_{1-\alpha} s(\bar{y}) \qquad \text{(V. 16)}$$

para la magnitud del error accidental, donde $U_{1-\alpha}$ es una magnitud determinada por la función de distribución normal para la probabilidad fiducial α. Esta magnitud se puede hallar en la tabla 2 del "Suplemento". Los valores de $U_{1-\alpha}$ llenan las líneas de esta tabla correspondiente a $f = \infty$, puesto que para un número infinitamente grande de grados de libertad la función de distribución de Student, mediante la cual se ha compuesto esta tabla, pasa a la función de distribución normal (véase el cap. II, § 2). Si como es habitual se toma la magnitud de la probabilidad fiducial $\alpha = 0{,}95$, mediante la tabla 2 del "Suplemento" se puede hallar $U_{1-\alpha} = U_{0,05} = 1{,}96 \approx 2$. La expresión para el error accidental (V. 16) se convierte en

$$\varepsilon_{acc}(y) = 2s(\bar{y}). \qquad \text{(V. 17)}$$

Puesto que para calcular el error accidental siempre utilizaremos la probabilidad fiducial óptima de 95%, *en el caso general examinado de las mediciones indirectas de la función de k argumentos el resultado de las mediciones al considerar sólo el error accidental lo escribimos en la forma elemental*

$$y = \bar{y} \pm 2s(\bar{y}). \qquad \text{(V. 18)}$$

§ 3. Estimación del error total de las mediciones. Ejemplos

A continuación veamos una serie de ejemplos que ilustran el cálculo del error accidental y el error total de las mediciones.

Ejemplo V. 6. Se ha medido la longitud L con un microscopio medidor, con divisiones de 0,01 mm en la escala del tambor. La lectura por la escala del tambor se efectúa a ojo con precisión de hasta 0,1 del intervalo de la escala, es decir, $\varepsilon_{esc,\,ap}(L) = 0{,}001$ mm. Se han medido cinco veces ($n = 5$) y se han obtenido los siguientes valores de L en mm: 6,191; 6,215; 6,228; 6,200 y 6,217. Determinar por las mediciones dadas el valor de la longitud que se mide, estimar el error accidental y el total de las mediciones, suponiendo que no existen errores sistemáticos de las mediciones.

Las magnitudes $\bar{L}$ y $s^2(L)$ se calculan mediante los datos dados en la tabla 1:

$$\bar{L} = \frac{1}{5}\sum_{i=1}^{5} L_i = \frac{31{,}051}{5} = 6{,}2102,$$

$$s^2(L) = \frac{1}{5-1}\sum_{i=1}^{5}(L_i - \bar{L})^2 = \frac{0{,}0008586}{4} = 2{,}146 \cdot 10^{-4}.$$

Tabla 1

i	L_i	$L_i - \bar{L}$	$(L_i - \bar{L})^2$
1	6,191	−0,0192	0,0003686
2	6,215	+0,0048	0,0000230
3	6,228	+0,0178	0,0003168
4	6,200	−0,0102	0,0001040
5	6,217	+0,0068	0,0000462
Σ	31,051	0,0000	0,0008586
	$\bar{L} = 6{,}2102$	$s^2(L) = 2{,}146 \cdot 10^{-4}$	

De aquí hallamos

$$s(L) = \sqrt{2{,}146 \cdot 10^{-4}} = 1{,}465 \cdot 10^{-2}.$$

Tomando para la probabilidad fiducial el valor $\alpha = 0{,}95$, por la tabla 2 del "Suplemento" hallamos $t_{0,05}(4) = 2{,}7764$. De aquí, por la fórmula (V. 12) obtenemos para el error accidental

$$\varepsilon_{acc}(L) = \frac{t_{1-\alpha}(f)\, s(L)}{\sqrt{n}} = \frac{2{,}7764 \cdot 1{,}465 \cdot 10^{-2}}{2{,}236} = 1{,}82 \cdot 10^{-2} \text{ mm.}$$

El error total $\varepsilon(L)$ será igual a

$$\varepsilon(L) = \varepsilon_{esc.\,ap}(L) + \varepsilon_{acc}(L) = 0{,}001 + 0{,}018 = 0{,}019 \quad \text{mm.}$$

El resultado de las mediciones de la longitud será

$$L = 6{,}210 \pm 0{,}019 \text{ mm.}$$

La magnitud del error total de las mediciones indica que las milésimas partes de la longitud medida son falsas, y las centésimas tienen indeterminación aproximadamente en dos unidades, es decir, el resultado final de las mediciones es más correcto escribirlo así:

$$L = 6{,}21 \pm 0{,}02 \text{ mm.}$$

Ejemplo V. 7. La capacitancia eléctrica de la célula utilizada para medir la conductancia por el circuito de compensación se determinó mediante un puente de alambre y cursor, cuyo error de escala es de 1 div. Se han obtenido las siguientes indicaciones a del puente de alambre y cursor para 0,1 N de la solución de KCl: 529; 526; 524; 525 y 518 div en una resistencia patrón $R = 20$ ohmios. Hallar la capacitancia eléctrica de la célula C, estimar los errores accidental y total, si el error sistemático de la resistencia patrón $\varepsilon_{sis}(R) = 0{,}1$ ohmio.

La capacitancia eléctrica de la célula C se calcula por la conocida fórmula

$$C = \varkappa W, \qquad \text{(V. 19)}$$

donde $\varkappa = 1{,}28560 \cdot 10^{-2}\, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ es la conductibilidad eléctrica de 0,1 N de la solución de KCl a 25° C (lo consideramos una magnitud exacta), y W es la resistencia de la solución que se mide, calculada de las indicaciones del puente de alambre y cursor por la fórmula

$$W = R\,\frac{1000 - a}{a}, \qquad \text{(V. 20)}$$

es decir,

$$C = \varkappa R\,\frac{1000 - a}{a}. \qquad \text{(V. 21)}$$

Antes que nada vamos a hallar el error absoluto de la capacitancia eléctrica de la célula que se mide, dependiente del error de la escala de medición del puente de alambre y cursor.

De la Ec. (V. 21) se deduce

$$\frac{\partial C}{\partial a} = -\frac{\varkappa R}{a^2} \cdot 10^3. \qquad (V.22)$$

De donde, utilizando la fórmula (IV. 44), hallamos

$$\varepsilon_{esc.\,ap}(C) = \frac{\varkappa R}{a^2} \cdot 10^3 \varepsilon_{esc.\,ap}(a). \qquad (V.23)$$

Sustituyendo aquí los valores numéricos de $\varkappa = 1{,}28560 \times \times 10^{-2}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, $R = 20$ ohmios, $a = \bar{a} = 524{,}4$ div (véase la tabla 2), $\varepsilon_{esc.\,ap}(a) = 1$ div, obtenemos

$$\varepsilon_{esc.\,ap}(C) = \frac{1{,}28560 \cdot 10^{-2} \cdot 20 \cdot 10^3}{(524{,}4)^2} \cdot 1 = 9{,}4 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}.$$

A continuación determinemos el error absoluto de la capacitancia que se mide, relacionada con el error sistemático de la re-

Tabla 2

i	a_i	$1000 - a_i$	W_i	$W_i - \overline{W}$	$(W_i - \overline{W})^2$
1	529	471	17,807	−0,3336	0,111289
2	526	474	18,023	−0,1176	0,013830
3	524	476	18,168	+0,0274	0,000751
4	525	475	18,095	−0,0456	0,002079
5	618	482	18,610	+0,4694	0,220336
Σ	2622		90,703	0,0000	0,348285
	$\bar{a} = 524{,}4$		$\overline{W} = 18{,}1406$	$s^2(W) = 8{,}707 \cdot 10^{-2}$	

sistencia patrón: $\varepsilon_{sis}(R) = 0{,}1$ ohmio. Utilizando la fórmula (V. 21), hallamos la derivada

$$\frac{\partial C}{\partial R} = \varkappa \frac{1000 - a}{a}. \qquad (V.24)$$

De aquí, mediante la fórmula (IV, 44), obtenemos

$$\varepsilon_{sis}(C) = \varkappa \cdot \frac{1000 - a}{a} \varepsilon_{sis}(R). \qquad (V.25)$$

Sustituyendo en esta fórmula los valores numéricos

$$\varkappa = 1{,}28560 \cdot 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1},\ a = \bar{a} = 524{,}4\ div,$$
$$\varepsilon_{sis}(R) = 0{,}1\ ohmio,$$

hallamos

$$\varepsilon_{sis}(C) = \frac{1{,}28560 \cdot 10^{-2} \cdot 475{,}6}{524{,}4} \cdot 0{,}1 = 1{,}17 \cdot 10^{-3}\ cm^{-1}.$$

De este modo, el error absoluto total en la magnitud de la capacitancia de la célula C es igual a

$$\Delta(C) = 9{,}4\cdot10^{-4} + 11{,}7\cdot10^{-4} = 21{,}1\cdot10^{-4} = 2{,}11\cdot10^{-3}\ \text{cm}^{-1}.$$

Ahora hallamos la magnitud $\bar{C}$ y estimamos el error accidental $\varepsilon_{acc}(C)$. En la tabla 2 se da el cálculo de la magnitud $\bar{W} = 18{,}1406$ y $s^2(W) = 8{,}707\cdot10^{-2}$, es decir, $s(W) = \sqrt{8{,}707\cdot10^{-2}} = 2{,}951\cdot10^{-1}$

Utilizando las fórmulas

$$\bar{C} = \varkappa\bar{W} \tag{V.26}$$

y

$$s(C) = \varkappa s(W), \tag{V.27}$$

obtenemos

$$\bar{C} = 1{,}28560\cdot10^{-2}\cdot18{,}1406 = 0{,}23321\ \text{cm}^{-1}$$

y

$$s(C) = 1{,}28560\cdot10^{-2}\cdot2{,}951\cdot10^{-1} = 3{,}794\cdot10^{-3}\ \text{cm}^{-1}.$$

Calculamos a continuación la magnitud del error accidental por la fórmula, que en este caso tiene la forma

$$\varepsilon_{acc}(C) = \frac{t_{1-\alpha}(f)\,s(C)}{\sqrt{n}}, \tag{V.28}$$

donde $f = n - 1 = 4$, para la probabilidad fiducial $\alpha = 0{,}95$. Por la tabla 2 del "Suplemento" hallamos $t_{0{,}05}(4) = 2{,}7764$. Sustituyendo los valores numéricos en la fórmula (V. 28), obtenemos

$$\varepsilon_{acc}(C) = \frac{2{,}7764\cdot3{,}794\cdot10^{-3}}{2{,}236} = 4{,}711\cdot10^{-3}\ \text{cm}^{-1}.$$

El error total de la magnitud C resulta igual a

$$\varepsilon(C) = 2{,}1\cdot10^{-3} + 4{,}7\cdot10^{-3} = 6{,}8\cdot10^{-3} = 7\cdot10^{-3}\ \text{cm}^{-1}.$$

El resultado final será

$$C = 0{,}233 \pm 0{,}007\ \text{cm}^{-1}.$$

La magnitud obtenida del error indica que en el valor medido de la capacitancia de la célula la tercera cifra significativa tiene una indeterminación aproximadamente de 7 unidades por centímetro.

Ejemplo V. 8. Mediante la célula, cuya capacitancia se determinó en el ejemplo V. 7, se ha medido la constante de disociación del ácido fórmico con dilución $V = 100{,}4$ l/g·equiv (en este ejemplo V se considera una magnitud exacta) y resistencia patrón $R = 500$ ohmios. En este caso, se han obtenido las siguientes indicaciones a del puente de alambre y cursor: 516; 522; 519; 519 y 518 div. Hay que hallar la constante de disociación del ácido fórmico y estimar el error de su determinación, si la precisión del puente de alambre y cursor de medida $\varepsilon_{esc.\,ap}(a) = 1$ div. y el error sistemático de la resistencia patrón $\varepsilon_{sis}(R) = 1$ ohmio.

Deducimos al principio las correlaciones necesarias.

Se sabe que la constante de disociación k de un ácido débil se determina por la ley de dilución de Ostwald

$$k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}, \qquad (V.29)$$

donde α es el grado de disociación del ácido para la dilución V, que a su vez se determina por la fórmula

$$\alpha = \frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty}, \qquad (V.30)$$

en donde

$$\Lambda_V = \varkappa V \cdot 10^3 \qquad (V.31)$$

es la conductancia equivalente para la dilución V, y Λ_∞ es la misma magnitud para una dilución infinita (para el ácido fórmico $\Lambda_\infty = 4{,}043 \cdot 10^2$, para simplificar los cálculos la consideramos una magnitud exacta), $\varkappa$ es la conductancia específica de la solución de ácido para la dilución V.

La magnitud de $\varkappa$ se determina de la resistencia W de la solución que se mide por la fórmula

$$\varkappa = \frac{C}{W}, \qquad (V.32)$$

donde C es la capacitancia de la célula utilizada. La resistencia W de la solución está relacionada con las indicaciones del puente de alambre y cursor a por la fórmula

$$M = R\,\frac{1000-a}{a}. \qquad (V.33)$$

De este modo, determinando directamente en el ensayo la indicación a del puente de alambre y cursor para la solución ácida, mediante la hilera de igualdades (V.29)—(V.33) se puede hallar la constante de disociación buscada del ácido para la dilución dada.

Deducimos al principio las fórmulas necesarias para determinar los errores absolutos $\varepsilon_{esc.\,ap}(k)$ y $\varepsilon_{ata}(k)$.

Utilizando la fórmula (V.29) hallamos la derivada

$$\frac{\partial k}{\partial \alpha} = \frac{1}{V} \cdot \frac{2\alpha - \alpha^2}{(1-\alpha)^2} \qquad (V.34)$$

o, si se desprecian las magnitudes infinitésimas de segundo orden ($\alpha < 1$),

$$\frac{\partial k}{\partial \alpha} = \frac{1}{V} \cdot \frac{2\alpha}{1-2\alpha}. \qquad (V.35)$$

Por lo tanto, el error absoluto $\varepsilon_{esc.\,ap}(k)$ se expresa por el error absoluto $\varepsilon_{esc.\,ap}(\alpha)$ con la fórmula

$$\varepsilon_{esc.\,ap}(k) = \frac{1}{V} \cdot \frac{2\alpha}{1-2\alpha}\,\varepsilon_{esc.\,ap}(\alpha). \qquad (V.36)$$

A continuación, utilizando las fórmulas (V. 30) y (V. 31), expresamos el error absoluto $\varepsilon_{esc.\,ap}(\alpha)$ por el error absoluto $\varepsilon_{esc.\,ap}(\varkappa)$. Para ello calculamos la derivada

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \varkappa} = \frac{V \cdot 10^3}{\Lambda_\infty}, \tag{V. 37}$$

de donde

$$\varepsilon_{esc.\,ap}(\alpha) = \frac{V \cdot 10^3}{\Lambda_\infty} \varepsilon_{esc.\,ap}(\varkappa). \tag{V. 38}$$

Poniendo la Ec. (V. 38) en la (V. 36), expresamos $\varepsilon_{esc.\,ap}(k)$ por $\varepsilon_{esc.\,ap}(\varkappa)$

$$\varepsilon_{esc.\,ap}(k) = \frac{1}{V} \cdot \frac{2\alpha}{1-2\alpha} \cdot \frac{V \cdot 10^3}{\Lambda_\infty} \varepsilon_{esc.\,ap}(\varkappa) =$$

$$= \frac{2\alpha}{1-2\alpha} \cdot \frac{10^3}{\Lambda_\infty} \varepsilon_{esc.\,ap}(\varkappa). \tag{V. 39}$$

Utilizando la fórmula (V. 32) expresamos ahora el error absoluto $\varepsilon_{esc.\,ap}(\varkappa)$ por los errores absolutos $\varepsilon_{esc.\,ap}(C)$ y $\varepsilon_{esc.\,ap}(W)$. Calculamos las derivadas

$$\frac{\partial \varkappa}{\partial C} = \frac{1}{W}; \quad \frac{\partial \varkappa}{\partial W} = -\frac{C}{W^2}. \tag{V. 40}$$

De donde

$$\varepsilon_{esc.\,ap}(\varkappa) = \frac{1}{W} \varepsilon_{esc.\,ap}(C) + \frac{C}{W^2} \varepsilon_{esc.\,ap}(W). \tag{V. 41}$$

Utilizando la Ec. (V. 33) expresamos $\varepsilon_{esc.\,ap}(W)$ por $\varepsilon_{esc.\,ap}(a)$

$$\varepsilon_{esc.\,ap}(W) = \frac{R \cdot 10^3}{a^2} \varepsilon_{esc.\,ap}(a). \tag{V. 42}$$

Por lo tanto, la Ec. (V. 41) se puede escribir así

$$\varepsilon_{esc.\,ap}(\varkappa) = \frac{1}{W} \varepsilon_{esc.\,ap}(C) + \frac{C}{W^2} \frac{R \cdot 10^3}{a^2} \varepsilon_{esc.\,ap}(a). \tag{V. 43}$$

Introduciendo la Ec. (V. 43) en la (V.39), obtenemos

$$\varepsilon_{esc.\,ap}(k) = \frac{2\alpha}{1-2\alpha} \frac{10^3}{\Lambda_\infty} \left[\frac{1}{W} \varepsilon_{esc.\,ap}(C) + \frac{C}{W^2} \frac{R \cdot 10^3}{a^2} \varepsilon_{esc.\,ap}(a) \right]. \tag{V. 44}$$

Análogamente para $\varepsilon_{sis}(k)$ se puede obtener la expresión

$$\varepsilon_{sis}(k) = \frac{2\alpha}{1-2\alpha} \frac{10^3}{\Lambda_\infty} \left[\frac{1}{W} \varepsilon_{sis}(C) + \frac{C}{W^2} \frac{1000-a}{a} \varepsilon_{sis}(R) \right]. \tag{V. 45}$$

Sumando (V. 44) y (V. 45) obtenemos la fórmula final para el cálculo del error absoluto total en la magnitud de la constante de disociación

$$\Delta(k) = \frac{2\alpha}{1-2\alpha} \cdot \frac{10^3}{\Lambda_\infty} \times$$

$$\times \left[\frac{\Delta(C)}{W} + \frac{C}{W^2} \left(\frac{R \cdot 10^3}{a^2} \varepsilon_{esc.\,ap}(a) + \frac{1000-a}{a} \varepsilon_{sis}(R) \right) \right]. \tag{V. 46}$$

Deducimos ahora la fórmula para determinar la dispersión de la constante de disociación.

Utilizando la fórmula (V. 35), tendremos

$$\left(\frac{\partial k}{\partial \alpha}\right)^2 = \frac{1}{V^2} \cdot \frac{(2\alpha - \alpha^2)^2}{(1-\alpha)^4}, \tag{V. 47}$$

o, despreciando los términos infinitésimos de órdenes superiores

$$\left(\frac{\partial k}{\partial \alpha}\right)^2 = \frac{1}{V^2} \cdot \frac{4\alpha^2}{1 - 4\alpha}. \tag{V. 48}$$

De aquí hallamos para la dispersión media cuadrática

$$s^2(\bar{k}) = \frac{1}{V^2} \cdot \frac{4\bar{\alpha}^2}{1 - 4\bar{\alpha}} s^2(\bar{\alpha}). \tag{V. 49}$$

De la fórmula (V. 37) obtenemos

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varkappa}\right)^2 = \frac{V^2 \cdot 10^6}{\Lambda_\infty^2}; \tag{V. 50}$$

por lo tanto,

$$s^2(\bar{\alpha}) = \frac{V^2 \cdot 10^6}{\Lambda_\infty^2} s^2(\bar{\varkappa}). \tag{V. 51}$$

Reuniendo las Ecs. (V. 51) y (V. 49), hallamos

$$s^2(\bar{k}) = \frac{4\bar{\alpha}^2}{1 - 4\bar{\alpha}} \cdot \frac{10^6}{\Lambda_\infty^2} s^2(\bar{\varkappa}). \tag{V. 52}$$

Utilizando la Ec. (V. 40) para las derivadas, obtenemos la expresión para la dispersión

$$s^2(\bar{\varkappa}) = \frac{1}{\overline{W}^2} s^2(\overline{C}) + \frac{\overline{C}^2}{\overline{W}^4} s^2(\overline{W}). \tag{V. 53}$$

Por lo tanto, finalmente tendremos

$$s^2(\bar{k}) = \frac{4\bar{\alpha}^2}{1 - 4\bar{\alpha}} \cdot \frac{10^6}{\Lambda_\infty^2} \left[\frac{1}{\overline{W}^2} s^2(\overline{C}) + \frac{\overline{C}^2}{\overline{W}^4} s^2(\overline{W})\right]. \tag{V. 54}$$

Las fórmulas (V. 46) y (V. 54) dan las expresiones necesarias para estimar el error total por los datos experimentales.

Veamos ahora los cálculos numéricos.

En la tabla 3 están calculadas las magnitudes de $\bar{a} = 518{,}8$, $\overline{W} = 463{,}774$ ohmios. Tomando del ejemplo V. 7 la magnitud $\overline{C} = 0{,}23321$, por la fórmula (V. 32) hallamos

$$\bar{\varkappa} = \frac{\overline{C}}{\overline{W}} \; \frac{0{,}23321}{463{,}774} = 5{,}02853 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Luego, por la fórmula (V. 31) determinamos

$$\overline{\Lambda}_V = V \cdot 10^3 \bar{\varkappa} = 100{,}4 \cdot 10^3 \cdot 5{,}02853 \cdot 10^{-4} = 5{,}04864 \cdot 10^1.$$

Tabla 3

i	a_i	$1000-a_i$	W_i	$W_i-\overline{W}$	$(W_i-\overline{W})^2$
1	516	484	468,99	+5,216	27,20666
2	522	478	457,85	−5,924	35,09378
3	519	481	463,39	−0,384	0,14746
4	519	481	463,39	−0,384	0,14746
5	518	482	465,25	+1,476	2,17858
Σ	2954		2318,87	0,000	64,77394
$\bar{a}=518,8$		$\overline{W}=463,774$		$s^2(W)=16,193$	

y por la fórmula (V. 30)

$$\bar{\alpha}=\frac{\overline{\Lambda}_V}{\Lambda_\infty}=\frac{5,04864\cdot 10^1}{4,043\cdot 10^2}=1,24874\cdot 10^{-1}.$$

Mediante estas magnitudes por la fórmula (V. 29) hallamos

$$\bar{k}=\frac{\bar{\alpha}^2}{(1-\bar{\alpha})V}=\frac{(1,24874\cdot 10^{-1})^2}{(1-1,24874\cdot 10^{-1})\cdot 100,4}=1,77476\cdot 10^{-4}.$$

A continuación poniendo en la fórmula (V. 46) $a=\bar{a}=518,8$, $R=500$ ohmios, $C=\bar{C}=0,23321$ cm^{-1}, $W=\overline{W}=463,774$ ohmios, $\alpha=\bar{\alpha}=1,24874\cdot 10^{-1}$, $\Lambda_\infty=4,043\cdot 10^2$, $\Delta(C)=2,11\times\times 10^{-3}$ cm^{-1} (tomados del ejemplo V. 7), $e_{esc.\,ap}(a)=1$ div, $e_{sis}(R)=1$ ohmio, obtenemos la siguiente magnitud del error absoluto total en la constante de disociación:

$$\Delta(k)=\frac{2\cdot 1,24874\cdot 10^{-1}}{1-2\cdot 1,24874\cdot 10^{-1}}\cdot\frac{10^3}{4,043\cdot 10^2}\times$$

$$\times\left[\frac{2,11\cdot 10^{-3}}{463,774}+\frac{0,23321}{(463,774)^2}\left(\frac{500\cdot 10^3}{(518,8)^2}\cdot 1+\frac{1000-518,8}{518,8}\cdot 1\right)\right]=$$

$$=0,82336(4,55\cdot 10^{-6}+3,02\cdot 10^{-6})=0,82336\cdot 7,57\cdot 10^{-6}=$$

$$=6,23\cdot 10^{-6}.$$

Calculamos seguidamente la magnitud del error accidental. Del ejemplo (V. 7) tomamos $s(C)=3,794\cdot 10^{-3}$. De aquí $s^2(\bar{C})=\frac{s^2(C)}{n}=\frac{14,3944\cdot 10^{-6}}{5}=2,8789\cdot 10^{-6}$. En la tabla 3 está calculada $s^2(W)=16,193$, de donde $s^2(\overline{W})=\frac{s^2(W)}{n}=\frac{16,193}{5}=3,2386$.

Sustituyendo los correspondientes valores numéricos en la fórmula (V. 54), hallamos

$$s^2(\bar{k}) = \frac{4 \cdot (1{,}24874 \cdot 10^{-4})^2}{(1 - 4 \cdot 1{,}24874)} \cdot \frac{10^5}{(4{,}043 \cdot 10^2)^2} \times$$

$$\times \left[\frac{2{,}8789 \cdot 10^6}{(463{,}774)^2} + \frac{(0{,}23321)^2 \cdot 3{,}2386}{(463{,}774)^4} \right] = 1{,}311 \cdot 10^{-11}.$$

De aquí

$$s(\bar{k}) = \sqrt{1{,}311 \cdot 10^{-11}} = 3{,}620 \cdot 10^{-6}$$

y para el error accidental en la magnitud de la constante de disociación por la fórmula (V. 17) obtenemos

$$\varepsilon_{acc}(k) = 2s(\bar{k}) = 2 \cdot 3{,}620 \cdot 10^{-6} = 7{,}240 \cdot 10^{-6}.$$

El error total de las mediciones de la constante de disociación será

$$\varepsilon(k) = \Delta(k) + \varepsilon_{acc}(k) = 6{,}23 \cdot 10^{-5} + 7{,}24 \cdot 10^{-6} = 13{,}47 \cdot 10^{-5}.$$

De este modo, el resultado de las mediciones de la constante de disociación del ácido fórmico hay que escribirlo en la forma:

$$k = (1{,}77 \pm 0{,}13) \cdot 10^{-4}.$$

La magnitud obtenida del error total de las mediciones demuestra que en el valor hallado de la constante de disociación del ácido fórmico la segunda cifra significativa después de la coma es falsa, y la primera tiene una indeterminación de una unidad, es decir, finalmente

$$k = (1{,}8 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-4}.$$

Ejemplo V. 9. Al determinar la f.e.m. de una pila de cobre-zinc se han obtenido las indicaciones del puente de alambre y cursor $ac(W) = 452$; 453; 450, 450 y 457 para el circuito de la pila normal y $ac(x) = 483$; 489; 486; 488 y 483 para el circuito cuya f.e.m. hay que determinar. Hallar la f.e.m. de la pila de cobre-zinc y estimar el error de su determinación, si el error absoluto de la escala del puente de medida $\varepsilon_{esc.\,ap}(ac) = 1$ div. Se supone que no existen errores sistemáticos de mediciones.

La fórmula para determinar el error absoluto de la f.e.m. que se mide en función del error de lectura por la escala de medida del puente de alambre y cursor se dedujo en el ejemplo V. 2. En él se halló su magnitud por los datos del presente ejemplo

$$\varepsilon_{esc.\,ap}(E_x) = 4{,}6 \cdot 10^{-3}\ \text{V},$$

Ahora hallamos la media aritmética de la f.e.m. que se mide y calculamos su error accidental. Por los valores de $\overline{ac(x)} = 485{,}8$ y $\overline{ac(W)} = 450{,}4$ (véase la tabla 4), hallamos

$$E_x = E_w \frac{\overline{ac(x)}}{\overline{ac(W)}} = 1{,}0183\,\frac{485{,}8}{450{,}4} = 1{,}098 \text{ V}.$$

Tabla 4

i	$ac_i(W)$	$ac_i(W) - \overline{ac(W)}$	$[ac_i(W) - \overline{ac(W)}]^2$	$ac_i(x)$	$ac_i(x) - \overline{ac(x)}$	$[ac_i(x) - \overline{ac(x)}]^2$
1	452	+1,6	2,56	483	−2,8	7,84
2	453	+2,6	6,76	489	+3,2	10,24
3	450	−0,4	0,16	486	+0,2	0,04
4	450	−0,4	0,16	488	+2,2	4,84
5	447	−3,4	11,56	483	−2,8	7,84
Σ	2252	0,0	21,20	2429	0,0	30,80
	$\overline{ac(W)} = 450{,}4$	$s^2[ac(W)] = 5{,}30$		$\overline{ac(x)} = 485{,}8$	$s^2[ac(x)] = 7{,}70$	

Utilizando los valores de las derivadas (V.6) y la fórmula (I.48), hallamos la expresión para la dispersión

$$s^2(\bar{E}_x) = E_W^2 \left[\frac{1}{[\overline{ac(W)}]^2}\, s^2[\overline{ac(x)}] + \frac{[\overline{ac(x)}]^2}{[\overline{ac(W)}]^4} \cdot s^2[\overline{ac(W)}] \right]. \quad (V.55)$$

En la tabla 4 están calculados los valores de $s^2[ac(W)] = 5{,}30$ y $s^2[ac(x)] = 7{,}70$, de donde

$$s^2[\overline{ac(W)}] = \frac{s^2[ac(W)]}{n} = \frac{5{,}30}{5} = 1{,}060,$$

$$s^2[\overline{ac(x)}] = \frac{s^2[ac(x)]}{n} = \frac{7{,}70}{5} = 1{,}540.$$

Sustituyendo estos valores, así como las magnitudes $\overline{ac(x)} = 485{,}8$ y $\overline{ac(W)} = 450{,}4$ en la fórmula (V.55) obtenemos

$$s^2(\bar{E}_x) = 1{,}0183^2 \left[\frac{1{,}54}{(450{,}4)^2} + \frac{(485{,}8)^2}{(450{,}4)^4} \cdot 1{,}060 \right] = 1{,}41752 \cdot 10^{-5}.$$

Por lo tanto

$$s(E_x) = 3{,}766 \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

y para la magnitud del error accidental tenemos (véase la fórmula (V.17))

$$\varepsilon_{acc}(E_x) = 2s(E_x) = 7{,}532 \cdot 10^{-3} \text{ V}.$$

Ahora estimamos la magnitud del error total de las mediciones

$$\varepsilon(E_x) = \varepsilon_{\text{esc. ap}}(E_x) + \varepsilon_{\text{acc}}(E_x) = 4{,}6 \cdot 10^{-3} + 7{,}5 \cdot 10^{-3} = = 12{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ V}.$$

El resultado será

$$E_x = 1{,}098 \pm 0{,}012 \text{ V}.$$

La magnitud obtenida del error total indica que la tercera cifra decimal en la magnitud medida de la f.e. m. es falsa, y la segunda tiene una indeterminación aproximadamente de una unidad, es decir,

$$E_x = 1{,}10 \pm 0{,}01 \text{ V}.$$

En conclusión, cabe hacer notar que en todos los ejemplos examinados el error accidental ha sido del mismo orden que Δ. Esto no significa la alta clase de las mediciones, sino sólo denota que la constancia de las condiciones externas corresponde a la clase de precisión de los aparatos de medida.

CAPITULO VI

ANALISIS DE REGRESION

En este capitulo se examinará el tratamiento de las mediciones de una dependencia funcional lineal elemental.

En la química física se tropieza con bastante frecuencia con la dependencia funcional lineal entre las distintas magnitudes. Así, en determinadas condiciones son lineales las dependencias entre el logaritmo de la presión de vapor de una sustancia y la temperatura inversa, el logaritmo de la constante de equilibrio de una reacción y la temperatura inversa, etc. En este caso, los parámetros de las dependencias funcionales lineales determinan importantes magnitudes físico-químicas, tales, por ejemplo, como el calor de vaporización, la entalpía y la entropía de la reacción, etc.

Al tratar las dependencias funcionales lineales nos interesarán los siguientes problemas.

1. Estimación de las magnitudes de los parámetros de una dependencia funcional y las correspondientes magnitudes físico-químicas.

2. Verificación de la hipótesis de linealidad de una dependencia funcional.

3. Estimación del error accidental para los parámetros de una dependencia funcional y las correspondientes magnitudes físico-químicas.

4. Valoración del intervalo de confianza para la función que se investiga.

La solución de estos problemas a base de mediciones experimentales con aplicación del método de los cuadrados mínimos y los métodos de la estadística matemática lleva el nombre de *análisis de regresión*, el que puede ser generalizado para el tratamiento de cualquier dependencia funcional, lineal con respecto a los parámetros.

En un esquema elemental del análisis de regresión no se tienen en cuenta los errores en los parámetros de la dependencia funcional, vinculados con la precisión limitada de la medición del argumento y la función, así como, en general los errores sistemáticos. Por eso, los errores en los parámetros medidos y las correspondientes magnitudes físico-químicas en realidad pueden ser mayores que los que resultan de las fórmulas dadas más adelante.

El análisis de regresión se basa en las siguientes admisiones:

1) para cada valor del argumento las ordenadas de la función están distribuidas normalmente;

2) las ordenadas de la función para distintos valores del argumento son estadísticamente independientes;

3) el error accidental al medir el argumento es bastante menor que el error accidental al medir la ordenada de la función.

Introduzcamos las siguientes designaciones:

α, β son los valores generales de los parámetros de una dependencia lineal;

a, b son sus estimaciones, halladas por el método de los cuadrados mínimos;

η es el valor general de la función;

Y es su estimación, obtenida por el método de los cuadrados mínimos;

y es el valor medido de la ordenada de la función;

x es el argumento de la función;

i es el subíndice que enumera los valores sucesivos del argumento y sus correspondientes ordenadas de la función ($i = 1, 2, \ldots, k$) *);

n_i es el número de ordenadas medidas de la función en el i-ésimo punto del argumento;

ν es el subíndice, que diferencia las mediciones individuales de las ordenadas en cada i-ésimo punto del argumento ($\nu = 1, 2, \ldots, n_i$) *),

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{\nu=1}^{n_i} y_{i\nu} \qquad \text{(VI. 1)}$$

es la media aritmética de las ordenadas medidas de la función en el i-ésimo punto del argumento;

$$s^2(y_i) = \frac{1}{n_i - 1} \sum_{\nu=1}^{n_i} (y_{i\nu} - \bar{y}_i)^2 \qquad \text{(VI. 2)}$$

es la dispersión muestral de la i-ésima ordenada de la función que se mide, que en adelante llamaremos dispersión de reproductibilidad.

El esquema del análisis de regresión depende de que sean las dispersiones de reproductibilidad (VI. 2), para todos los valores del argumento, magnitudes homogéneas (véase más adelante). De aquí la etapa previa del análisis de regresión debe ser la verificación de la homogeneidad de las dispersiones de reproductibilidad de las ordenadas de la función que se mide para todos los valores del argumento.

---

*) Para evitar las voluminosas designaciones en una serie de fórmulas vamos omitir el límite superior para los índices i (igual a k) y ν (igual a n_i).

§ 1. Verificación de la homogeneidad de las dispersiones de reproductibilidad de las ordenadas de la función que se mide

Las dispersiones de reproductibilidad de las ordenadas de la función que se mide serán magnitudes homogéneas, si para k dispersiones (VI. 2)

$$s^2(y_1),\ s^2(y_2),\ \ldots,\ s^2(y_k) \qquad \text{(VI. 3)}$$

para todos los valores del argumento, con los cuales se realizaron las mediciones, se satisface la igualdad de las correspondientes dispersiones generales:

$$\sigma^2(y_1) = \sigma^2(y_2) = \ldots = \sigma^2(y_k) = \sigma^2(1). \qquad \text{(VI. 4)}$$

El sistema de igualdades (VI. 4) es la formulación matemática de la hipótesis, que es necesario estimar a base de los valores experimentales de $s^2(y_i)$ en todos los puntos medidos. Esta estimación se realiza mediante el criterio de Bartlett (si el número de mediciones de las ordenadas para distintos x_i es diferente) o mediante el criterio de Kokren (si el número de mediciones para todos los x_i es el mismo que $n_1 = n_2 = \ldots = n_k = n$).

Criterio de Bartlett. Designemos el número de grados de libertad de las dispersiones $s^2(y_1)$, $s^2(y_2)$, $\ldots$, $s^2(y_k)$ por f_1, f_2, $\ldots$, f_k, respectivamente, y establecemos la dispersión media suspendida

$$s^2(1) = \frac{\sum_i f_i s^2(y_i)}{\sum_i f_i}, \qquad \text{(VI. 5)}$$

que posee

$$f(1) = \sum_i f_i = \sum_i (n_i - 1) = \sum_i n_i - k$$

grados de libertad.

Bartlett demostró que si la hipótesis estadística, representada por el sistema de igualdades (VI. 4), es cierta, la magnitud

$$B = \frac{2{,}30259}{c}\left(f \lg s^2(1) - \sum_i f_i \lg s^2(y_i)\right), \qquad \text{(VI. 6)}$$

donde

$$c = 1 + \frac{1}{3(k-1)}\left(\sum_i \frac{1}{f_i} - \frac{1}{f}\right) \qquad \text{(VI. 7)}$$

obedece a la distribución χ^2 (véase el cap. II, § 3) con el número de grados de libertad $k - 1$, si cada una de las $f_i > 2$. En tal caso, de acuerdo a la teoría general la estimación de la hipótesis que se verifica se puede obtener, si se establece que la magnitud B_{exp}, calculada mediante la fórmula (IV. 6) por los datos experimentales, obedece a la ley de distribución χ^2. La resolución de este

problema consiste en comparar la magnitud B_{exp} con el valor tabular $\chi^2_\beta(k-1)$ para el nivel de significación del criterio β y el número de grados de libertad $k-1$. En este caso, si

$$B_{exp} < \chi^2_\beta(k-1), \qquad \text{(VI. 8)}$$

se acepta la hipótesis que se verifica. Si, por el contrario,

$$B_{exp} > \chi^2_\beta(k-1) \qquad \text{(VI. 9)}$$

la hipótesis hay que considerarla incompatible con los datos experimentales obtenidos. Las magnitudes de $\chi^2_\beta(k-1)$ para los valores establecidos de β y $f = k-1$ están dadas en la tabla 3 del "Suplemento".

Si la aplicación del criterio de Bartlett demuestra que las dispersiones $s^2(y_1), s^2(y_2), \ldots, s^2(y_k)$ son homogéneas, la dispersión (VI. 5) será la estimación general de la dispersión de reproductibilidad de las ordenadas de la función que se mide con $f(1) = \sum_i n_i - k$ grados de libertad.

Criterio de Kokren. Este criterio está basado en la distribución de la magnitud aleatoria

$$G = \frac{s^2_{máx}(y)}{s^2(y_1) + s^2(y_2) + \ldots + s^2(y_k)} \qquad \text{(VI. 10)}$$

donde $s^2_{máx}(y)$ es la máxima de las dispersiones comparables, cada una de las cuales tiene $n-1$-simo grado de libertad. La función de distribución de la magnitud aleatoria G depende sólo de $n-1$ y de k.

La formulación de la hipótesis que se estima y su verificación basándose en los datos experimentales son análogas a las descritas en la parte anterior. De acuerdo a esto, si

$$G_{exp} < G_\beta(n-1, k), \qquad \text{(VI. 11)}$$

donde β es el nivel de significación del criterio, se admite la hipótesis de homogeneidad de las dispersiones (VI. 3). Si, por el contrario,

$$G_{exp} > G_\beta(n-1, k), \qquad \text{(VI. 12)}$$

se desprecia. Las magnitudes de $G_\beta(n-1, k)$ para los niveles de significación 0,05 y 0,01 y las magnitudes de $n-1 (1, 2, \ldots, \infty)$, $k (2, 3, \ldots, \infty)$ están dadas en la tabla 5 del "Suplemento".

Si la aplicación del criterio de Kokren demuestra que las dispersiones (VI. 3) son homogéneas, la dispersión $s^2(1)$ (VI. 5) será

la estimación general de la reproductibilidad de las mediciones experimentales de la función en total y es una media aritmética de las dispersiones de la reproductibilidad de las ordenadas en todos los puntos medidos

$$s^2(1)=\frac{\sum_i f_i s^2(y_i)}{\sum_i f_i}=\frac{(n-1)\sum_i s^2(y_i)}{(n-1)k}=\frac{\sum_i s^2(y_i)}{k}. \quad \text{(VI. 13)}$$

El número de grados de libertad de la dispersión $s^2(1)$ (VI. 13) en este caso será $f(1)=k(n-1)$.

Para los cálculos prácticos, las fórmulas (VI. 10) y (VI. 13) conviene transformarlas del siguiente modo:

$$G=\frac{s^2_{\text{máx}}(y)}{\sum_i s^2(y_i)}=\frac{\frac{1}{n-1}\sum_{\nu=1}^{n}(y_{i\nu}-\bar{y}_i)^2_{\text{máx}}}{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{k}\sum_{\nu=1}^{n}(y_{i\nu}-\bar{y}_i)^2}=\frac{\sum_{\nu=1}^{n}(y_{i\nu}-\bar{y}_i)^2_{\text{máx}}}{\sum_{i=1}^{k}\sum_{\nu=1}^{n}(y_{i\nu}-\bar{y}_i)^2}, \quad \text{(VI. 14)}$$

$$s^2(1)=\frac{\sum_i s^2(y_i)}{k}=\frac{\sum_{i=1}^{k}\sum_{\nu=1}^{n}(y_{i\nu}-\bar{y}_i)^2}{k(n-1)}. \quad \text{(VI. 15)}$$

Las fórmulas (VI. 14) y (VI. 15) simplifican algo los cálculos, ya que evitan una operación superflua, es decir, el cálculo directo de las propias dispersiones $s^2(y_i)$.

§ 2. Análisis de regresión para la homogeneidad de las dispersiones de reproductibilidad de las ordenadas de la función que se mide

Planteamiento del problema. Escribamos la dependencia buscada en la forma

$$\eta=\alpha+\beta x \quad \text{(VI. 16)}$$

y la llamaremos dependencia teórica. Según los resultados de las observaciones $y_{i\nu}$ para los valores establecidos de los argumentos x_i, hay que determinar las estimaciones a y b de los parámetros generales α y β, de manera que la suma de los cuadrados de las desviaciones de los puntos experimentales $\bar{y}_i$ con respecto a la dependencia empírica (regresión directa)

$$Y=a+bx \quad \text{(VI. 17)}$$

sea mínima. En este caso hay que estimar la hipótesis de la linealidad de la dependencia que se estudia, calcular los errores accidentales en los parámetros α y β y construir el intervalo de confianza (corredor de errores) para la función η.

Si las magnitudes físico-químicas que interesan al investigador se obtienen de los parámetros α y β mediante el cálculo, el análisis hay que completarlo con el cálculo de los errores accidentales para las magnitudes calculadas.

Para simplificar el esquema de cálculo del análisis de regresión, en lugar de la (VI. 17) la dependencia funcional entre variables conviene escribirla en la forma

$$Y = a_0 + b_0(x - \bar{x}), \quad \text{(VI. 18)}$$

donde

$$\bar{x} = \frac{\sum_i n_i x_i}{\sum_i n_i} \quad \text{(VI. 19)}$$

es la media suspendida de los valores del argumento x_i. La fórmula (VI. 18) es equivalente a la fórmula (VI. 17), aunque se diferencia en que el origen de coordenadas está trasladado al punto $\bar{x}$, determinado por la fórmula (VI. 19).

A la dependencia empírica (VI. 18) corresponde la dependencia teórica

$$\eta = \alpha_0 + \beta_0(x - \bar{x}), \quad \text{(VI. 20)}$$

donde α_0 y β_0 son los correspondientes parámetros generales.

Evidentemente, si los parámetros a_0 y b_0 están determinados, se puede hallar fácilmente los correspondientes parámetros a y b de la dependencia funcional buscada (VI. 17), puesto que igualando (VI. 17) y (VI. 18) se tendrá

$$b = b_0, \quad \text{(VI. 21)}$$

$$a = a_0 - b_0\bar{x}. \quad \text{(VI. 22)}$$

Dividamos para comodidad el análisis de regresión en varias etapas y examinemos cada una de ellas por separado.

Determinación de los parámetros a_0 y b_0 por los datos experimentales. Examinemos las desviaciones

$$Q_i = \bar{y}_i - Y_i \quad \text{(VI. 23)}$$

de los valores observados de $\bar{y}_i$ (VI. 1) con respecto a las magnitudes Y_i, hallados por la fórmula (VI. 18) con ciertos valores de los parámetros a_0 y b_0, que aún hay que determinar. De acuerdo al principio del método de los cuadrados mínimos los valores de los parámetros los hallamos de la condición de suma mínima de los cuadrados de las desviaciones (VI. 23) considerando el caso

general, es decir, un número desigual de observaciones n_i para distintos valores del argumento x_i

$$\sum_i n_i Q_i^2 = \sum_i n_i (\bar{y}_i - Y_i)^2 = \text{mín}. \qquad \text{(VI. 24)}$$

Sustituimos en la Ec. (VI. 24) el valor de Y_i de la (VI. 18)

$$\sum_i n_i [\bar{y}_i - a_0 - b_0 (x_i - \bar{x})]^2 = \text{mín}. \qquad \text{(VI. 25)}$$

Las ecuaciones para determinar a_0 y b_0 se obtienen de la condición (VI. 25), si se igualan a cero las derivadas primeras

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_0}\left\{\sum_i n_i [\bar{y}_i - a_0 - b_0 (x_i - \bar{x})]^2\right\} = 0, \\ \frac{\partial}{\partial b_0}\left\{\sum_i n_i [\bar{y}_i - a_0 - b_0 (x_i - \bar{x})]^2\right\} = 0. \end{aligned} \qquad \text{(VI. 26)}$$

Diferenciando, obtenemos

$$\begin{aligned} -2 \sum_i n_i [\bar{y}_i - a_0 - b_0 (x_i - \bar{x})] = 0, \\ -2 \sum_i n_i [\bar{y}_i - a_0 - b_0 (x_i - \bar{x})] (x_i - \bar{x}) = 0. \end{aligned} \qquad \text{(VI. 27)}$$

Escribimos estas ecuaciones en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} a_0 \sum_i n_i + b_0 \sum_i n_i (x_i + \bar{x}) = \sum_i n_i \bar{y}_i, \\ a_0 \sum_i n_i (x_i - \bar{x}) + b_0 \sum_i n_i (x_i - \bar{x})^2 = \sum_i n_i (x_i - \bar{x}) \bar{y}_i. \end{aligned} \qquad \text{(VI. 28)}$$

Utilizando la fórmula (VI. 19), la que para el caso considerado conviene escribirla en la forma

$$\sum_i n_i (x_i - \bar{x}) = 0, \qquad \text{(VI. 29)}$$

de la Ec. (VI. 28) obtenedremos las expresiones buscadas para los parámetros a_0 y b_0

$$a_0 = \frac{\sum_i n_i \bar{y}_i}{\sum_i n_i} = \bar{y}, \qquad \text{(VI. 30)}$$

$$b_0 = \frac{\sum_i n_i (x_i - \bar{x}) \bar{y}_i}{\sum_i n_i (x_i - \bar{x})^2}. \qquad \text{(VI. 31)}$$

Las fórmulas (VI.30)y (VI.31) resuelven el problema de determinar por los datos exprimentales las estimaciones de los parámetros de la dependencia funcional buscada. Mediante estos pa-

rámetros (o los parámetros a y b calculados de ellos) por la fórmula (VI.18) o la (VI.17) se halla la recta, que mejor se aproxima (en el sentido de los cuadrados mimimos de las desviaciones) a los puntos exprimentales medidos.

Estimación de la hipótesis de linealidad de la dependencia que se estudia. Los parámetros a_0 y b_0 hallados por el método de los cuadrados mínimos, determinan los valores de las estimaciones Y de la dependencia funcional buscada para cada valor del argumento x, con el cual se midió la función. Teniendo los valores de estimación Y_i y las magnitudes experimentales $\bar{Y}_i$, se puede determinar la dispersión muestral con $(f(2) = k - 2$ grados de libertad

$$s^2(2) = \frac{1}{k-2} \sum_i n_i (\bar{y}_i - Y_i)^2 \qquad \text{(VI. 32)}$$

que es la estimación de la dispersión general $\sigma^2(2)$, que satisface la dispersión de las magnitudes $\bar{y}_i$ con respecto a los correspondientes valores de las ordenadas, que se encuentran sobre la recta, hallada por el método de cuadrados mínimos. Está claro que cuanto menor es la magnitud de la dispersión $s^2(2)$, tanto mejor los puntos experimentales $\bar{y}_i$ satisfacen la dependencia lineal.

Para obtener el criterio cuantitativo de estimación de la hipótesis de linealidad la dispersión $s^2(2)$ se debe comparar con la dispersión general de la reproductibilidad de las mediciones de las ordenadas $s^2(1)$, examinada en el § 1 de este capítulo. En este caso, si estas dispersiones son homogéneas, es decir, sus respectivas dispersiones generales son iguales

$$\sigma^2(1) = \sigma^2(2), \qquad \text{(VI. 33)}$$

la dispersión de los puntos con respecto a la recta es de igual orden que la dispersión de la reproductibilidad. Al cumplirse esta condición, en estadística matemática se admite considerar que los puntos experimentales están dispersos con respecto a la recta, es decir, la hipótesis de linealidad de la dependencia que se estudia hay que admitirla concordante con la experimental.

Como se demostró en el § 4 del cap. II, la hipótesis, representada matemáticamente por la igualdad (VI.33), se verifica mediante la distribución de Ficher, es decir, si esa hipótesis es cierta, la relación *

$$F_{\text{exp}} = \frac{s^2(2)}{s^2(1)} \qquad \text{(VI. 34)}$$

---

*) De acuerdo a lo convenido antes (§ 4, cap. II) en el numerador de la relación de dispersión debe encontrarse la mayor de las dispersiones comparables. Puesto que, como regla, $s^2(2) > s^2(1)$, la relación de dispersiór examinada debe tener la forma (VI.34).

debe obedecer a la distribución de Fisher. De acuerdo al criterio de estimación de la hipótesis estadística (véase el cap. III), la magnitud F_{exp} (VI.34) hay que compararla con el valor tabular $F_\beta[f(2),\ f(1)]$ para el nivel de significación β establecido y los números de grados de libertad $f(2)$ y $f(1)$ de las dispersiones $s^2(2)$ y $s^2(1)$ respectivamente. En este caso, si

$$F_{exp} > F_\beta[f(2),\ f(1)], \qquad \text{(VI. 35)}$$

la hipótesis de linealidad se desprecia. Si, por el contrario,

$$F_{exp} < F_\beta[f(2),\ f(1)], \qquad \text{(VI.36)}$$

respectivamente se acepta. Las magnitudes de $F_\beta[f(2),\ f(1)]$ están dadas en la tabla 4 del "Suplemento".

Si la hipótesis de linealidad de la dependencia experimental estudiada se acepta, las dispersiones $s^2(1)$ y $s^2(2)$ se pueden unir en la dispersión general

$$s^2 = \frac{f(1)\,s^2(1) + f(2)\,s^2(2)}{f(1) + f(2)}, \qquad \text{(VI. 37)}$$

que es en este caso una característica más completa de la exactitud del experimento. En el caso general, la dispersión s^2 (VI. 37) tiene

$$f = f(1) + f(2) = \sum_i n_i - k + k - 2 = \sum_i n_i - 2$$

grados de libertad.

Por intermedio de esta dispersión se expresan las dispersiones de los parámetros a_0 y b_0. Se puede demostrar (omitimos los cálculos) que las correspondientes fórmulas tienen la forma

$$s^2(a_0) = \frac{s^2}{\sum_i n_i} \qquad \text{(VI. 38)}$$

y

$$s^2(b_0) = \frac{s^2}{\sum_i n_i (x_i - \bar{x})^2} \qquad \text{(VI. 39)}$$

Cada una de las dispersiones $s^2(a_0)$ y $s^2(b_0)$ tiene un número de grados de libertad, igual al número de grados de libertad de la dispersión s^2, es decir, $\sum_i n_i - 2$.

De la fórmula (VI. 38) se aprecia que el parámetro a_0 es inversamente proporcional al número total de mediciones, y de la fórmula (VI.39) se aprecia que la dispersión del parámetro b_0 es inversamente proporcional a la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores del argumento, para los cuales se realizaron las mediciones, con respecto al valor medio. De aquí, cuanto mayor es el número de mediciones y cuanto más distantes se encuentran entre sí los valores del argumento, en los cuales se

midió el valor de la función, tanto más alta es la exactitud de determinación de los parámetros de la recta.

Sin embargo, en los experimentos físico-químicos con frecuencia hay que rechazar la hipótesis de linealidad de la dependencia que se estudia. La mayoría de las veces esto ocurre debido a que la dispersión $s^2(2)$ supera considerablemente la dispersión $s^2(1)$, es decir, la dispersión de los puntos medios $\bar{y}_i$ con respecto a la recta Y es mayor que la dispersión de los puntos individuales y_i respecto de los correspondientes $\bar{y}_i$ para cada i. Esto puede ser motivado por el apartamiento de la dependencia lineal en el intervalo examinado del argumento, o por los considerables errores sistemáticos, que, siendo constantes para cada uno de los x_i por separado, actúan como accidentales con respecto al conjunto de mediciones para distintos x_i. Si el experimentador no tiene fundamentos para dudar sobre el carácter lineal de la dependencia estudiada en el intervalo dado del argumento, en ese caso, la estimación de la precisión del experimento se puede obtener, si en lugar de (VI.37) se pone

$$s^2 = s^2(2). \qquad \text{(VI.40)}$$

Evidentemente, el número de grados de libertad de la dispersión s^2 (VI. 40) es igual al número de grados de libertad de la dispersión $s^2(2)$, es decir, $f = k - 2$.

También se aprecia que $s^2(2)$ es la única estimación de la precisión del experimento, incluso cuando para cada valor de x_i se ha medido solamente un valor de y_i.

Cálculo de los errores accidentales en los parámetros α y β. Como en el § 2 del cap. V, para estimar los errores accidentales en las magnitudes de los parámetros α y β utilizamos la magnitud aleatoria t, con distribución de Student.

Parámetro β. La magnitud de Student $t(f)$ en este caso será

$$t(f) = \frac{b - \beta}{s(b)}. \qquad \text{(VI. 41)}$$

donde b es la estimación del parámetro β, y $s(b)$ la desviación cuadrática media muestral de esa estimación, correspondiente a la dispersión $s^2(b)$. Puesto que, de acuerdo a la Ec. (VI. 21), $b = b_0$,

$$s^2(b) = s^2(b_0), \qquad \text{(VI. 42)}$$

donde $s^2(b_0)$ es la dispersión de la estimación de b_0, determinada por la fórmula (VI. 39). En tal caso, la Ec. (VI. 41) se puede escribir

$$t(f) = \frac{b_0 - \beta}{s(b_0)}. \qquad \text{(VI. 43)}$$

El número de grados de libertad de la magnitud $t(f)$ de la Ec. (VI. 43) es igual al número de grados de libertad de la dispersión $s^2(b_0)$, a su vez igual al número de grados de libertad de la dis-

persión s^2, es decir, o bien $f = \sum_i n_i - 2$, cuando s^2 se determina por la fórmula (VI. 37), o bien $f = k - 2$, cuando s^2 se determina por la fórmula (VI. 40).

Realizando los mismos cálculos que los del § 2 del cap. V, se puede demostrar que para la probabilidad fiducial α el error accidental en el parámetro β es igual a

$$\varepsilon_{acc}(\beta) = t_{1-\alpha}(f)\, s(b_0). \tag{VI. 44}$$

Luego, el resultado de la determinación de β *de la dependencia lineal buscada se puede escribir en la forma*

$$\beta = b \mp t_{1-\alpha}(f)\, s(b). \tag{VI. 45}$$

En este caso, $b = b_0$ se determina de los datos experimentales por la fórmula (VI. 31), y $s(b) = s(b_0)$, por la fórmula (VI. 39). La magnitud de $t_{1-\alpha}(f)$ para la probabilidad fiducial dada α y el número de grados de libertad f se hallan por la tabla 2 del "Suplemento".

Parámetro α *. Análogamente establecemos la magnitud aleatoria

$$t(f) = \frac{a - \alpha}{s(a)}, \tag{VI. 46}$$

donde $s(a)$ es la desviación cuadrática media muestral del parámetro a, correspondiente a la dispersión $s^2(a)$. La dispersión $s^2(a)$ se expresa fácilmente por las dispersiones $s^2(a_0)$ (VI. 38) y $s^2(b_0)$ (VI. 39), si se utiliza la fórmula (VI. 22) y las propiedades de las dispersiones (I. 37) y (I. 38) (véase el § 2 del cáp. I):

$$s^2(a) = s^2(a_0) + \bar{x}^2 s^2(b_0). \tag{VI. 47}$$

El número de grados de libertad $t(f)$ (VI. 46) es igual al número de grados de libertad de la dispersión $s^2(a)$, a su vez igual al número de grados de libertad de la dispersión s^2, es decir, o bien $f = \sum_i n_i = 2$ cuando s^2 se determina por la fórmula (VI. 37), o bien $f = k - 2$, cuando s^2 se determina por la fórmula (VI. 40).

Para el error accidental en el parámetro α tenemos una expresión análoga a la (VI. 44)

$$\varepsilon_{acc}(\alpha) = t_{1-\alpha}(f)\, s(a). \tag{VI. 48}$$

El resultado de la determinación del parámetro α *se puede escribir en la forma*

$$\alpha = a \pm t_{1-\alpha}(f)\, s(a). \tag{VI. 49}$$

En este caso, la magnitud a se halla por los datos experimentales mediante la fórmula (VI. 22), $s(a)$ se halla por la fórmula (VI. 47), en la que, a su vez, $s^2(a_0)$, $s^2(b_0)$ y $\bar{x}$ se determinan por

*) El parámetro α y la probabilidad fiducial están designados por una misma letra, lo que no debe dar lugar a equivocaciones.

las fórmulas (VI. 38), (VI. 39) y (VI. 19). La magnitud de $t_{1-\alpha}(f)$ para la probabilidad fiducial dada α y el número de grados de libertad f se hallan por la tabla 2 del "Suplemento".

Estimación del intervalo confidencial ("corredor de errores") para la dependencia funcional buscada. Frecuentemente en la práctica surge la necesidad de estimar los puntos que se apartan ostensiblemente de la ley lineal general. Tal estimación se puede realizar si se construye el intervalo confidencial ("corredor de errores") para la función η buscada.

Corredor de errores es el confín contado a ambos lados de la recta hallada por los datos experimentales, por el método de los cuadrados mínimos, y que indica los límites, en los que se deben encontrar los puntos experimentales, si la dependencia que se estudia se puede considerar lineal. En tal caso, los puntos que se apartan de este corredor hay que admitirlos como resultados de mediciones erróneas.

Para construir el corredor de errores hay que recurrir nuevamente a la magnitud aleatoria de Student $t(f)$, la que en el caso que examinamos toma la forma

$$t(f)=\frac{Y-\eta}{s(Y)}, \qquad \text{(VI. 50)}$$

donde $s(Y)$ es la desviación cuadrática media muestral, correspondiente a la dispersión muestral

$$s^2(Y)=s^2(a_0)+(x-\bar{x})^2 s^2(b_0). \qquad \text{(VI. 51)}$$

La fórmula (VI. 51) se obtiene de la (VI. 18) utilizando las propiedades (I. 37) y (I. 38) de las dispersiones (véase el § 2 del cap. I). El número de grados de libertad de la magnitud $t(f)$ (VI. 50) es igual al número de grados de libertad de la dispersión s^2, es decir, o bien $f=\sum_i n_i-2$, cuando s^2 se determina por la fórmula (VI. 37), o bien $f=k-2$, cuando s^2 se determina por la fórmula (VI. 40).

Para hallar los límites del corredor de errores antes que nada es necesaria la expresión para la magnitud del error accidental en la función buscada η, la cual por analogía con las fórmulas expuestas antes tendrá la forma (véase las fórmulas (VI. 44) y (VI. 48))

$$\varepsilon_{acc}(\eta)=t_{1-\alpha}(f)s(Y), \qquad \text{(VI. 52)}$$

donde $s(Y)$ es la misma magnitud que la de la fórmula (VI. 50). *Los límites del corredor de errores para un valor arbitrario del argumento se determina por la expresión*

$$Y\pm t_{1-\alpha}(f)s(Y). \qquad \text{(VI. 53)}$$

Los valores experimentales de la desviación cuadrática media $s(Y)$ para cualquier valor del argumento se determinan por la fórmula (VI. 51), en la que $s^2(a_0)$, $s^2(b_0)$ y $\bar{x}$, a su vez, se hallan por las fórmulas (VI. 38), (VI. 39) y (VI. 19). La magnitud de

$t_{1-\alpha}(f)$ para el valor dado de la probabilidad fiducial se busca por la tabla 2 del "Suplemento".

El resultado obtenido permite establecer el criterio buscado de estimación del punto que se aparta fuertemente (o puntos). *Para ello al principio es necesario tratar los datos experimentales como se describió antes sin excluir ningún punto. Luego por la fórmula* (VI. 53) *para cada ordenada hay que construir el intervalo confidencial con una probabilidad fiducial elegida* (*de ordinario, como óptima se toma el valor de* $\alpha = 0{,}95$). *Si en este caso resulta que un punto* y_i *cualquiera* (*o unos cuantos puntos semejantes*) *cae fuera del intervalo calculado, éste* (*o éstos*) *hay que despreciarlo como uno que se aparta ostensiblemente de la ley general. A continuación hay que repetir todo el cálculo de los parámetros, sus errores accidentales y el corredor de errores.*

Al estimar los puntos que no se apartan fuertemente de la ley general hay que tener en cuenta que los límites del intervalo confidencial se determinan sólo por la magnitud del error accidental en la ordenada medida de la función (véase la fórmula (VI. 53)). En este caso se puede recomendar que se tome en cuenta la exactitud limitada de los datos iniciales, caracterizada por la magnitud $\Delta(y)$ véase antes, cap. V). Entonces, si la diferencia entre $\bar{y}_i$ y los límites del intervalo confidencial es aproximadamente del mismo orden que la magnitud $\Delta(y)$, no conviene despreciar tal punto (véase los ejemplos (VI. 1) y (VI. 3)).

Dependencia lineal entre ciertas funciones de magnitudes medidas directamente. El análisis de regresión fue distinguido para el caso en que las magnitudes directamente observadas en el ensayo están vinculadas linealmente. Sin embargo, en la práctica se tropieza con más frecuencia con el caso en que la relación entre estas magnitudes no es lineal, aunque se reduce fácilmente a lineal, si recurrimos a ciertas funciones de las magnitudes medidas. Examinemos los tres tipos más característicos de tal dependencia.

1. La dependencia de la constante de equilibrio de la reacción de la temperatura, para un intervalo pequeño de temperaturas, tiene la forma

$$\lg K = \frac{\Delta S}{4{,}576} - \frac{\Delta H}{4{,}576} \cdot \frac{1}{T}, \qquad \text{(VI. 54)}$$

donde ΔS y ΔH son las variaciones de la entropía y la entalpía durante la reacción. Aquí las magnitudes que se observan directamente en el ensayo son la constante de equilibrio K y la temperatura T. De la Ec. (VI. 54) se deduce que la relación entre ellas no es lineal. Empero, si se cambian las variables por las fórmulas

$$\eta = \lg K, \quad \alpha = \frac{\Delta s}{4{,}576}, \quad \beta = -\frac{\Delta H}{4{,}576}, \quad x = \frac{1}{T}, \quad \text{(VI. 55)}$$

llegamos a la dependencia (VI. 16) que examinamos antes.

Repitiendo los razonamientos y la aplicación del análisis de regresión expuestos antes, llegamos *a las siguientes expresiones para la estimación según los datos experimentales de la variación de la entalpia y la entropia de la reacción teniendo en cuenta los errores accidentales:*

$$\Delta H = -4{,}576\,(b \pm t_{1-\alpha}(f)\,s(b)), \qquad \text{(VI. 56)}$$

$$\Delta S = 4{,}576\,(a \pm t_{1-\alpha}(f)\,s(a)), \qquad \text{(VI. 57)}$$

donde a y b son los párametros de la recta estimados por el método de los cuadrados mínimos en las coordenadas $\lg k - 1/T$, en tanto que $s(a)$ y $s(b)$ son sus desviaciones cuadráticas medias muestrales. Las fórmulas para todas las magnitudes que entran en los segundos miembros de las fórmulas (VI. 56) y (VI. 57), están dadas antes.

2. La dependencia de la presión del vapor saturado de un liquido con respecto a la temperatura en un intervalo estrecho se expresa por la ecuación

$$\lg p = \text{const} - \frac{\Delta H}{4{,}576}\cdot\frac{1}{T}. \qquad \text{(VI. 58)}$$

Si se introducen las designaciones (VI. 55), el tratamiento de las mediciones de la presión de vapor para determinar el calor de evaporación ΔH se reduce nuevamente al análisis de regresión de la dependencia (VI. 16), examinado en este capítulo. *Por eso el calor de evaporación junto con el error accidental se determinará por la fórmula* (VI. 56) *antes expuesta.*

3. La constante de la velocidad de una reacción cualquiera de primer orden satisface la ecuación

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{c_0}{c}, \qquad \text{(VI. 59)}$$

donde c_0 es la concentración inicial de la sustancia que reacciona, c es su concentración en el instante t. Si se transforma la fórmula (VI. 59):

$$\ln c = \ln c_0 - kt \qquad \text{(VI. 60)}$$

y pasamos a logaritmos decimales, obtenemos la expresión

$$\lg c = \lg c_0 - \frac{k}{2{,}30259}t. \qquad \text{(VI. 61)}$$

Comparando la fórmula (VI. 61) con la dependencia (VI. 16), examinada antes en los §§ 1—2 de este capítulo, se aprecia fácilmente que ellas son iguales, si se cambian las variables por las fórmulas

$$\eta - \lg c, \quad \alpha = \lg c_0, \quad \beta = -\frac{k}{2{,}30259}. \qquad \text{(VI. 62)}$$

Por lo tanto, si se tratan los datos experimentales conforme al esquema descripto en estos párrafos, *para la magnitud de la con-*

stante de la velocidad de reacción y su error accidental se obtiene fácilmente de la siguiente expresión:

$$k = -2{,}30259(b \pm t_{1-\alpha}(f)s(b). \qquad \text{(VI. 63)}$$

Las expresiones para las magnitudes que entran en el segundo miembro de la fórmula (VI. 63), están dadas antes.

§ 3. Análisis de regresión para la heterogeneidad de las dispersiones de reproductibilidad de las ordenadas de la función que se mide

En la práctica de las mediciones físico-químicas frecuentemente se tropieza con el caso en que las dispersiones de reproductibilidad $s^2(y_1)$, $s^2(y_2)$, ..., $s^2(y_k)$ son heterogéneas. Esto se produce cuando los datos experimentales para distintos valores del argumento, debido a un motivo cualquiera, tienen diferente exactitud. En este caso, el esquema del análisis de regresión tiene una serie de particularidades en comparación con el examinado antes.

Introducimos en lugar de las dispersiones $s^2(y_i)$, que son la medida de la dispersión de las observaciones únicas en distintos puntos del argumento, las dispersiones medias $s^2(\bar{y}_i)$, las que de acuerdo a la fórmula (I. 41), escrita para las dispersiones muestrales, se determinan por la expresión

$$s^2(\bar{y}_i) = \frac{s^2(y_i)}{n_i}. \qquad \text{(VI. 64)}$$

Para tomar en cosideración la heterogeneidad de los datos experimentales para distintos valores del argumento, introducimos la función ponderada ω_i, inversamente proporcional a la dispersión (VI. 64),

$$\omega_i = \frac{c}{s^2(\bar{y}_i)}, \qquad \text{(VI. 65)}$$

donde c es una cierta constante. En general, esta constante se puede elegir arbitrariamente, lo que de ningún modo influye en los resultados finales. Sin embargo, debido a una serie de motivos conviene elegir la constante c de manera que para los pesos ω_i se satisfaga la condición de normalización

$$\sum_i \omega_i = 1. \qquad \text{(VI. 66)}$$

En tal caso, de la Ec. (VI. 65) obtenemos

$$\sum_i \omega_i = c \sum_i \frac{1}{s^2(\bar{y}_i)} = 1, \qquad \text{(VI. 67)}$$

de donde

$$c = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{s^2(\bar{y}_i)}}. \qquad \text{(VI. 68)}$$

En el caso examinado de heterogeneidad de las dispersiones $s^2(\bar{y}_i)$ la constante c (VI. 68) se toma (no analizaremos los motivos de tal elección) como estimación general de la dispersión de la reproductibilidad de las ordenadas de la función, es decir,

$$c = s^2(1) = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{s^2(\bar{y}_i)}} \qquad \text{(VI. 69)}$$

con un número de grados de libertad $f(1)$, determinado por la fórmula

$$f(1) = \frac{1}{\sum_i \frac{\omega_i^2}{f_i}}, \qquad \text{(VI. 70)}$$

donde f_i es el número de grados de libertad correspondiente a la dispersión $s^2(y_i)$, y ω_i es la función ponderada, determinada de acuerdo a (VI. 65) y (VI. 69) por la fórmula

$$\omega_i = \frac{\frac{1}{s^2(\bar{y}_i)}}{\sum_i \frac{1}{s^2(\bar{y}_i)}} \qquad \text{(VI. 71)}$$

Para deducir las fórmulas necesarias del análisis de regresión, en este caso, en lugar de (VI. 24) es necesario minimizar la suma suspendida de los cuadrados de las desviaciones de los valores experimentales y calculados de la función

$$\sum_i \omega_i (\bar{y}_i - Y_i)^2 = \min. \qquad \text{(VI. 72)}$$

Sin repetir los razonamientos y los cálculos, que son completamente análogos a los efectuados en el § 2, damos sólo la lista de fórmulas que se diferencian de las fórmulas del § 2. Estas fórmulas junto con las fórmulas (VI. 69), (VI. 70) y (VI. 71) hay que utilizarlas para el análisis de regresión cuando los datos iniciales son de distinta exactitud:

$$\bar{x} = \sum_i \omega_i x_i, \qquad \text{(VI. 73)}$$

$$a_0 = \sum_i \omega_i \bar{y}_i, \qquad \text{(VI. 74)}$$

$$b_0 = \frac{\sum_i \omega_i (x_i - \bar{x}) \bar{y}_i}{\sum_i \omega_i (x_i - \bar{x})^2}, \qquad \text{(VI. 75)}$$

$$s^2(2) = \frac{1}{k-2} \sum_i \omega_i (\bar{y}_i - Y_i)^2, \qquad \text{(VI. 76)}$$

(el número de grados de libertad $k-2$),

$$s^2(a_0) = s^2 \qquad \text{(VI. 77)}$$

(el número de grados de libertad es igual al número de grados de libertad de la dispersión s^2),

$$s^2(b_0) = \frac{s^2}{\sum_i \omega_i (x_i - \bar{x})^2} \qquad \text{(VI. 78)}$$

(el número de grados de libertad es igual al número de grados de libertad de la dispersión s^2).

§ 4. Fórmulas del análisis de regresión con igual número de mediciones para todas las ordenadas de la función

Frecuentemente las mediciones de la dependencia funcional se realizan de manera que el número de mediciones de las ordenadas para cada x_i es idéntico, es decir, $n_i = n$. En este caso algunas de las fórmulas dadas en el § 2 de este capítulo deben ser un poco modificadas:

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{k}, \qquad \text{(VI. 79)}$$

$$a_0 = \frac{\sum_i \bar{y}_i}{k}, \qquad \text{(VI. 80)}$$

$$b_0 = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})\,\bar{y}_i}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}, \qquad \text{(VI. 81)}$$

$$s^2(2) = \frac{n}{k-2} \sum_i (\bar{y}_i - Y_i)^2 \qquad \text{(VI. 82)}$$

(el número de grados de libertad $f(2) = k-2$),

$$s^2(a_0) = \frac{s^2}{kn} \qquad \text{(VI. 83)}$$

(el número de grados de libertad es igual al número de grados de libertad de la dispersión s^2),

$$s^2(b_0) = \frac{s^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \qquad \text{(VI. 84)}$$

(el número de grados de libertad es igual al número de grados de libertad de la dispersión s^2).

Las demás fórmulas son completamente análogas a las fórmulas del § 2.

En conclusión cabe hacer notar el caso particular, cuando $n = 1$, es decir, cuando cada ordenada se mide sólo una vez para el valor dado del argumento. En este caso, evidentemente, no se puede determinar la dispersión de reproductibilidad $s^2(\bar{y}_i)$, y, por lo tanto, la hipótesis de linealidad de la dependencia estudiada no puede ser verificada. La única estimación de precisión del experimento, en este caso, es la dispersión $s^2(2)$, que se puede calcular suponiendo que la dependencia que se estudia es lineal. Las fórmulas que hay que utilizar en el caso dado son análogas a las expuestas antes, a excepción de las fórmulas (VI. 82)—(VI. 84) donde se debe poner $n = 1$.

§ 5. Ejemplos

En este párrafo se examinan algunos ejemplos de aplicación del análisis de regresión al tratamiento de las mediciones de dependencias funcionales lineales en química física.

Ejemplo VI. 1. En la tabla 5 se dan los resultados de las mediciones de la presión de vapor p_i del alcohol metílico para ocho

Tabla 5

n	$t°$ C							
	17	22	27	32	37	42	47	52
1	9,6	12,0	15,1	18,1	25,0	28,9	36,5	48,6
2	10,1	12,7	15,8	19,0	23,1	28,2	34,8	47,5
3	9,2	11,8	14,7	18,5	24,0	29,6	35,7	44,3
4	9,8	13,0	15,5	19,5	24,5	30,3	38,1	46,4
5	9,5	12,4	14,4	19,9	25,7	31,0	37,3	45,3

temperaturas distintas ($i = 1, 2, \ldots, 8$). Se han efectuado cinco mediciones para cada temperatura ($n = 1, 2, 3, 4, 5$). Mediante estos datos hay que hallar la ecuación para la línea de regresión, construir el corredor de errores, calcular el calor de evaporación del alcohol metílico y estimar el error accidental de su medición.

La dependencia de la presión del vapor saturado del líquido en función de la temperatura en un intervalo estrecho se expresa por la ecuación (VI. 58). El análisis de regresión de esta dependencia basado en los datos experimentales se da en varias etapas sucesivas.

Estimación de la homogeneidad de las dispersiones $s^2(\bar{y}_i)$ de las magnitudes $\bar{y}_i = \lg p_i$. Puesto que el número de mediciones de la presión para cada temperatura es idéntica ($n = 5$), para estimar la homogeneidad de las dispersiones utilizamos el cri-

terio de Kokren. Los valores de las sumas $\sum_{\nu=1}^{5}(y_{i\nu}-\bar{y}_i)^2$ para los ocho valores del argumento están calculados en la tabla 6, de donde se aprecia que

$$\sum_{\nu=1}^{5}(\bar{y}_{i\nu}-\bar{y}_i)^2_{\text{máx}}=11{,}876\cdot 10^{-4}.$$

Por los datos de la tabla 6 calculamos también la suma

$$\sum_{i=1}\sum_{\nu=1}(y_{i\nu}-\bar{y}_i)^2=9{,}144\cdot 10^{-4}+$$
$$+11{,}876\cdot 10^{-4}+10{,}767\cdot 10^{-4}+11{,}088\cdot 10^{-4}+9{,}851\cdot 10^{-4}+$$
$$+10{,}590\cdot 10^{-4}+9{,}539\cdot 10^{-4}+10{,}202\cdot 10^{-4}=8{,}3057\cdot 10^{-3}.$$

Por la fórmula (VI. 14) determinamos

$$G_{exp}=\frac{11{,}876\cdot 10^{-4}}{8{,}3057\cdot 10^{-3}}=0{,}143.$$

Elegimos el nivel de significación $\beta=0{,}05$ y por la tabla 5 del "Suplemento" hallamos

$$G_\beta(n-1,\ k)=G_{0,05}(4;\ 8)=0{,}391.$$

Puesto que $G_{exp}=0{,}143<0{,}391$, la hipótesis de homogeneidad de las dispersiones de la reproductibilidad de las ordenadas $y_i=\lg p_i$ hay que aceptarla con un nivel de significación del 5%. Por la fórmula (VI. 15) calculamos la dispersión general

$$s^2(1)=\frac{8{,}3057\cdot 10^{-3}}{8\cdot 4}=2{,}596\cdot 10^{-4},$$

que tiene $f(1)=k(n-1)=32$ grados de libertad.

Los resultados obtenidos permiten utilizar el esquema del análisis de regresión para la homogeneidad de las dispersiones de la reproductibilidad de las ordenadas de la función (§ 2 de este capítulo).

Determinación de los parámetros de la línea de regresión. Las magnitudes necesarias para el cálculo están dadas en la tabla 7.

Por la fórmula (VI. 80) hallamos

$$a_0=\frac{10{,}62218}{8}=1{,}32777,$$

y por la fórmula (VI. 81)

$$b_0=-\frac{0{,}214883\cdot 10^{-3}}{0{,}1179092\cdot 10^{-6}}=-1{,}82244\cdot 10^3.$$

Calculamos a por la fórmula (VI. 22)

$$a=1{,}32777+1{,}82244\cdot 10^3\cdot 3{,}254966\cdot 10^{-3}=7{,}25975.$$

Tabla 6

i \ ν	1			2			3			4		
	$y_{1\nu}$	$(y_{1\nu}-\bar{y}_1)$	$(y_{1\nu}-\bar{y}_1)^2$	$y_{2\nu}$	$(y_{2\nu}-\bar{y}_2)$	$(y_{2\nu}-\bar{y}_2)^2$	$y_{3\nu}$	$(y_{3\nu}-\bar{y}_3)$	$(y_{3\nu}-\bar{y}_3)^2$	$y_{4\nu}$	$(y_{4\nu}-\bar{y}_4)$	$(y_{4\nu}-\bar{y}_4)^2$
1	0,9823	−0,00156	0,0000024	1,0792	−0,01324	0,0001753	1,1584	−0,02034	0,0004137	1,2577	−0,02082	0,0004335
2	1,0043	+0,02044	0,0004178	1,1038	+0,01136	0,0001290	1,1903	+0,01156	0,0001336	1,2788	+0,00028	0,0000001
3	0,9638	−0,02006	0,0004024	1,0719	−0,02054	0,0004219	1,1673	−0,01144	0,0001309	1,2672	−0,01132	0,0001281
4	0,9912	+0,00734	0,0000539	1,1139	+0,02146	0,0004605	1,1987	+0,01996	0,0003984	1,2900	+0,01148	0,0001318
5	0,9777	−0,00616	0,0000379	1,0934	+0,00096	0,0000009	1,1790	+0,00026	0,0000001	1,2989	+0,02038	0,0004153
Σ			0,0009144			0,0011876			0,0010767			0,0011088
$\bar{y}_i$	0,98386			1,09244			1,17874			1,27852		

i \ ν	5			6			7			8		
	$y_{5\nu}$	$(y_{5\nu}-\bar{y}_5)$	$(y_{5\nu}-\bar{y}_5)^2$	$y_{6\nu}$	$(y_{6\nu}-\bar{y}_6)$	$(y_{6\nu}-\bar{y}_6)^2$	$y_{7\nu}$	$(y_{7\nu}-\bar{y}_7)$	$(y_{7\nu}-\bar{y}_7)^2$	$y_{8\nu}$	$(y_{8\nu}-\bar{y}_8)$	$(y_{8\nu}-\bar{y}_8)^2$
1	1,3979	+0,00862	0,0000743	1,4609	−0,01014	0,0001028	1,5623	+0,00046	0,0000002	1,6856	+0,02014	0,0004056
2	1,3692	−0,02008	0,0004032	1,4502	−0,02084	0,0004343	1,5416	−0,02024	0,0004097	1,6767	+0,01024	0,0001049
3	1,3802	−0,00908	0,0000824	1,4713	+0,00026	0,0000001	1,5527	−0,00914	0,0000835	1,6464	−0,02006	0,0004024
4	1,3892	−0,00008	0,0000000	1,4814	+0,01036	0,0001073	1,5809	+0,01906	0,0003633	1,6665	+0,00004	0,0000000
5	1,4099	+0,02062	0,0004252	1,4914	+0,02036	0,0004145	1,5717	+0,00986	0,0000972	1,6561	−0,01036	0,0001073
Σ			0,0009851			0,0010590			0,0009539			0,0010202
$\bar{y}_i$	1,38928			1,47104			1,56184			1,66646		

Por lo tanto, la ecuación buscada de la regresión será

$$Y = 7{,}25975 - 1{,}82244 \cdot 10^3 x.$$

Estimación de la hipótesis de linealidad. Por la fórmula (VI. 82) y mediante los datos de la tabla 7 hallamos

$$s^2(2) = \frac{5}{6} \cdot 4{,}760 \cdot 10^{-4} = 3{,}967 \cdot 10^{-4}.$$

El número de grados de libertad de esta dispersión es $f(2) = 8 - 2 = 6$.

Establecemos la relación de dispersión de Fisher

$$F_{\exp} = \frac{3{,}967 \cdot 10^{-4}}{2{,}596 \cdot 10^{-4}} = 1{,}53.$$

Elegimos el nivel de significación $\beta = 0{,}05$ y por la tabla 4 del "Suplemento" hallamos

$$F_\beta[f(2),\ f(1)] = F_{0{,}05}(6;\ 32) = 2{,}40.$$

De este modo, la desigualdad

$$F_{\exp} = 1{,}53 < F_\beta[f(2),\ f(1)] = 2{,}40$$

se satisface. De aquí se deduce que la hipótesis de la linealidad hay que aceptarla con un nivel de significación del 5%. Esto permite calcular la dispersión general, que caracteriza la precisión del experimento en su totalidad, por la fórmula (VI. 37)

$$s^2 = \frac{32 \cdot 2{,}596 \cdot 10^{-4} + 6 \cdot 3{,}967 \cdot 10^{-4}}{32 + 6} = 2{,}812 \cdot 10^{-4}.$$

Esta dispersión tiene $f = 32 + 6 = 38$ grados de libertad.

Cálculo del corredor de errores para la línea de regresión. Al principio hallamos las dispersiones en los parámetros a_0 y b_0. Por la fórmula (VI. 83) y la magnitud $s^2 = 2{,}812 \cdot 10^{-4}$, que se ha calculado en la parte anterior, hallamos

$$s^2(a_0) = \frac{2{,}812 \cdot 10^{-4}}{8 \cdot 5} = 7{,}030 \cdot 10^{-6}$$

y por la fórmula (VI. 84), hallamos la magnitud de $s^2(b_0)$ (el valor de la suma $\sum_i (x_i - \bar{x})^2 = 0{,}1179092 \cdot 10^{-6}$ está calculado en la tabla 7)

$$s^2(b_0) = \frac{2{,}812 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 0{,}1179092 \cdot 10^{-6}} = 4{,}770 \cdot 10^2.$$

Ambas dispersiones $s^2(a_0)$ y $s^2(b_0)$ tienen $f = 38$ grados de libertad.

De este modo, para la dispersión $s^2(Y)$ tenemos la siguiente ecuación (véase la fórmula (VI. 51)):

$$s^2(Y) = 7{,}030 \cdot 10^{-6} + 4{,}770 \cdot 10^2 (x - \bar{x})^2.$$

Tabla 7

i	T °K	$x_i \cdot 10^3 = \frac{1}{T}$	$(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3$	$(x_i - \bar{x})^2 \cdot 10^6$	$\hat{y}_i - \overline{\lg p_i}$	$\hat{y}_i (x_i - \bar{x}) \cdot 10^3$	Y_i	$Y_i - \hat{y}_i$	$(Y_i - \hat{y}_i)^2$
1	290,15	3,44649	+0,191524	0,0366814	0,98386	+0,188433	0,97873	−0,00513	0,0000263
2	295,15	3,38811	+0,133144	0,0177273	1,09244	+0,145452	1,08512	−0,00732	0,0000536
3	300,15	3,33167	+0,076704	0,0058835	1,17874	+0,090414	1,18798	+0,00924	0,0000854
4	305,15	3,27708	+0,022114	0,0004890	1,27852	+0,028273	1,28747	+0,00895	0,0000801
5	310,15	3,22425	−0,030716	0,0009435	1,38928	−0,042673	1,38375	−0,00553	0,0000306
6	315,15	3,17309	−0,081876	0,0067037	1,47104	−0,120443	1,47698	−0,00594	0,0000353
7	320,15	3,12354	−0,131426	0,0172728	1,56184	−0,205266	1,56729	+0,00545	0,0000297
8	325,15	3,07550	−0,179466	0,0322080	1,66646	−0,299073	1,65484	−0,01162	0,0001350
$\sum$		$\bar{x} = 3{,}254966 \cdot 10^{-3}$		$0{,}1179092 \cdot 10^{-6}$	10,62218	$-0{,}214883 \cdot 10^{-3}$			0,0004760

El número de grados de libertad de esta dispersión también es igual a 38. Las dispersiones, así como las desviaciones cuadráticas medias, calculadas mediante esta fórmula para los ocho puntos, están dadas en las segunda y tercera columnas de la tabla 8.

El corredor de errores lo calculamos para la probabilidad fiducial $\alpha = 0{,}95$. Por la tabla 2 del "Suplemento" hallamos

$$t_{1-\alpha}(f) = t_{0,05}(38) = 2{,}025.$$

En la tabla 8 están calculados los valores de $2{,}025 \cdot s(Y_i)$, así como las magnitudes de $Y_i \pm 2{,}025 \cdot s(Y_i)$.

De la tabla 8 se aprecia que todos los puntos, con excepción del tercero y del cuarto resultan estar dentro del intervalo confidencial de 95%. Para aclarar la conveniencia de la supresión de esos puntos, se debe estimar el error absoluto en la magnitud $\lg p$, vinculado con la precisión limitada de los datos iniciales (error de la escala del aparato y errores sistemáticos). Como magnitud de ese error se puede tomar $\Delta(p) = 0{,}1$ mm. Utilizando la fórmula (VI. 44) y pasando de los logaritmos naturales a los decimales, calculamos la magnitud análoga para el logaritmo

$$\Delta(\lg p) = 0{,}43429 \frac{\Delta(p)}{p}.$$

Para el tercer punto (véase la tabla 7) $\lg p = 1{,}17874$, por lo tanto, $p = 15{,}09$. Poniendo este valor de p en la fórmula anterior, obtenemos

$$\Delta(\lg p) = 0{,}43429 \frac{0{,}1}{15{,}09} = 0{,}0029.$$

Para el cuarto punto (véase la tabla 7) $\lg p = 1{,}27852$, por lo tanto, $p = 18{,}99$. Poniendo este valor de p en la misma fórmula, obtenemos

$$\Delta(\lg p) = 0{,}43429 \frac{0{,}1}{18{,}99} = 0{,}0033.$$

El cálculo expuesto demuestra que prácticamente no tiene sentido la supresión de los puntos tercero y cuarto, puesto que la diferencia entre $\bar{y}_i$ y los correspondientes límites del corredor de errores constituye sólo aproximadamente tres unidades en la tercera cifra significativa después de la coma. Esta diferencia entra enteramente en los errores absolutos $\Delta(\lg p)$, calculados antes.

La gráfica de la línea de regresión obtenida junto con los puntos experimentales y el corredor de errores está representada en la fig. 18.

Determinación del calor de evaporación del alcohol metílico y su error accidental. Partiendo del valor de $s^2(b_0) = 6{,}363 \cdot 10^2$ antes calculado, hallamos

$$s(b_0) = \sqrt{4{,}770 \cdot 10^2} = 2{,}184 \cdot 10.$$

Utilizando este valor, así como las magnitudes $b_0 = -1{,}82244 \cdot 10^3$ y $t_{0,05}(38) = 2{,}025$, por la fórmula (VI.56) determinamos la magnitud del calor de evaporación y su error accidental

$$\Delta H = -4{,}576(-1{,}82244 \cdot 10^3 \pm 2{,}025 \cdot 2{,}184 \cdot 10) = \\ = (8{,}34 \pm 0{,}20) \cdot 10^3 \text{ cal.}$$

La magnitud obtenida del error demuestra que la segunda cifra significativa después de la coma en la magnitud medida del calor

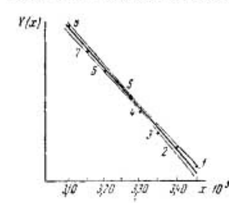


Fig. 18. Líneas de regresión junto con los puntos experimentales y el corredor de errores por los datos del ejemplo dado (VI.1)

de evaporación es falsa, mientras que la primera tiene una indeterminación aproximadamente de dos unidades, es decir,

$$\Delta H = (8{,}3 \pm 0{,}2) \cdot 10^3 \text{ cal.}$$

Ejemplo VI.2. La constante de equilibrio K de la reacción heterogénea se ha medido para cinco temperaturas distintas ($i = 1, 2, 3, 4, 5$)

$$CoTiO_3 + CO = CO + TiO_2 + CO_2.$$

Los resultados obtenidos están dados en la tabla 9. Mediante estos datos hay que hallar la ecuación para la línea de regresión, construir su corredor de errores, así como calcular la variación del entalpía y la entropía de la reacción y estimar sus errores accidentales.

La dependencia de la constante de equilibrio de la reacción en función de la temperatura tiene la forma (VI.54). El análisis de regresión de esta dependencia basado en los datos experimentales se dan en varias etapas.

En la tabla 10 están calculadas las dispersiones de la reproductibilidad de las magnitudes $y_i = \lg k_i$.

Estimación de la homogeneidad de las dispersiones $s^2(y_i)$. Ya que en este caso el número de mediciones para los distintos x_i es diferente, para estimar la homogeneidad de las dispersiones $s^2(y_i)$

Tabla 8

i	$s^2(Y_i)10^4$	$s(Y_i)10^2$	$2{,}025 \cdot s(Y_i) \cdot 10^2$	$Y_i + 2{,}025 \cdot s(Y_i) \cdot 10^2$	$Y_i - 2{,}025 \cdot s(Y_i) \cdot 10^2$	$\hat{y}_i$
1	2,4526	4,953	1,0030	0,9888	0,9687	0,9839
2	1,5482	3,934	0,7966	1,0931	1,0772	1,0924
3	0,9835	3,136	0,6350	1,1943	1,1816	1,1787
4	0,7263	2,695	0,5457	1,2929	1,2820	1,2785
5	0,7480	2,735	0,5538	1,3893	1,3782	1,3893
6	1,0226	3,199	0,6478	1,4835	1,4705	1,4710
7	1,5266	3,908	0,7914	1,5752	1,5594	1,5618
8	2,2389	4,731	0,9580	1,6644	1,6453	1,6665

Tabla 9

i \ v	t° C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	955	3,30	3,25	3,29	3,29	3,34	3,28	3,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1018	3,00	2,99	3,00	3,04	3,02	3,04	3,03	3,03	3,08	3,07	3,07	3,05	3,07	3,05	3,02	3,04	3,05
3	1031	2,96	3,04	2,99	3,02	3,01	2,99	2,99	3,01	3,00	3,03	2,98	3,01	—	—	—	—	—
4	1056	2,81	2,81	2,84	2,80	2,82	2,84	2,94	2,90	2,92	2,93	2,90	2,90	—	—	—	—	—
5	1083	2,82	2,84	2,78	2,75	2,80	2,74	2,71	2,76	2,87	2,81	2,78	2,79	2,78	—	—	—	—

utilizamos el criterio de Bartlett. Mediante los datos de la tabla 10 calculamos la dispersión $s^2(1)$ por la fórmula (VI.5)

$$s^2(1) = \frac{6 \cdot 1{,}582 \cdot 10^{-5} + 16 \cdot 1{,}438 \cdot 10^{-5}}{6+16+11+11+12} +$$

$$+ \frac{11 \cdot 1{,}035 \cdot 10^{-5} \cdot 11 \cdot 6{,}265 \cdot 10^{-5}}{6+16+11+11+12} + \frac{12 \cdot 4{,}410 \cdot 10^{-5}}{6+16+11+11+12} = 2{,}959 \cdot 10^{-5}.$$

Esta dispersión tendrá $f(1) = 6 + 16 + 11 + 11 + 12 = 56$ grados de libertad.

A continuación, mediante estos mismos valores calculamos las magnitudes auxiliares, necesarias para el cálculo de la magnitud de B_{exp}:

$$f(1) \lg s^2(1) = -56 \cdot 4{,}5289 = -253{,}6184,$$

$$-\sum_i f_i \lg s^2(y_i) = 6 \cdot 4{,}8008 + 16 \cdot 4{,}8423 + 11 \cdot 4{,}9851 +$$

$$+ 11 \cdot 4{,}2031 + 12 \cdot 4{,}3556 = 259{,}6190.$$

$$c = 1 + \frac{1}{12}\left(\frac{1}{6} + \frac{1}{16} + \frac{1}{11} + \frac{1}{11} + \frac{1}{12} - \frac{1}{56}\right) = 1{,}03971.$$

Por estos datos calculamos el valor de B_{exp}

$$B_{exp} = \frac{2{,}30259}{1{,}03971}(-253{,}6184 + 259{,}6190) = 13{,}3.$$

Eligiendo el nivel de significación $\beta = 0{,}05$, por la tabla 3 del "Suplemento" hallamos

$$\chi^2_\beta(k-1) = \chi^2_{0{,}05}(4) = 9{,}49.$$

Puesto que $B_{exp} = 13{,}3 > 9{,}49$, para un nivel de significación del valor del 5% la hipótesis de homogeneidad de las dispersiones no puede ser aceptada.

Elegimos el nivel de significación $\beta = 0{,}01$.

Por la tabla 3 del "Suplemento" hallamos $\chi^2_\beta(k-1) = \chi^2_{0{,}01}(4) = 13{,}3$. La comparación de esta magnitud con $B_{exp} = 13{,}3$ indica que la hipótesis de homogeneidad con un nivel de significación del 1% no puede ser certeramente rechazada.

En esta situación, cuando la hipótesis de homogeneidad de la dispersión de la reproductibilidad no puede ser con certeza ni aceptada y ni rechazada de acuerdo a las recomendaciones del § 3 del cap. III, conviene repetir el experimento.

Si, no obstante, es necesario obtener las magnitudes que interesan al investigador basándose en los datos experimentales tenidos, como ocurre en este caso, para una estimación más cierta de las magnitudes que se mide y los errores de las mediciones la hipótesis de homogeneidad conviene rechazarla, es decir, tra-

Tabla 10

ν \ i	1			2			3			4			5		
	$y_{1\nu}$	$(y_{1\nu}-\bar{y}_1)$	$(y_{1\nu}-\bar{y}_1)^2$	$y_{2\nu}$	$(y_{2\nu}-\bar{y}_2)$	$(y_{2\nu}-\bar{y}_2)^2$	$y_{3\nu}$	$(y_{3\nu}-\bar{y}_3)$	$(y_{3\nu}-\bar{y}_3)^2$	$y_{4\nu}$	$(y_{4\nu}-\bar{y}_4)$	$(y_{4\nu}-\bar{y}_4)^2$	$y_{5\nu}$	$(y_{5\nu}-\bar{y}_5)$	$(y_{5\nu}-\bar{y}_5)^2$
1	0,5185	+0,00039	0,0000002	0,4771	−0,00550	0,0000302	0,4713	−0,00618	0,0000382	0,4487	−0,00873	0,0000762	0,4502	+0,00513	0,0000263
2	0,5119	−0,00621	0,0000386	0,4757	−0,00690	0,0000476	0,4829	+0,00542	0,0000294	0,4487	−0,00873	0,0000762	0,4533	+0,00823	0,0000677
3	0,5172	−0,00091	0,0000008	0,4771	−0,00550	0,0000302	0,4757	−0,00178	0,0000032	0,4533	−0,00413	0,0000171	0,4440	−0,00107	0,0000011
4	0,5172	−0,00091	0,0000008	0,4829	+0,00030	0,0000001	0,4800	+0,00252	0,0000064	0,4472	−0,01023	0,0001047	0,4393	−0,00577	0,0000333
5	0,5237	+0,00559	0,0000312	0,4800	−0,00260	0,0000068	0,4786	+0,00112	0,0000013	0,4502	−0,00723	0,0000523	0,4472	+0,00213	0,0000045
6	0,5159	−0,00221	0,0000049	0,4829	+0,00030	0,0000001	0,4757	−0,00178	0,0000032	0,4533	−0,00413	0,0000171	0,4378	−0,00727	0,0000529
7	0,5224	+0,00429	0,0000184	0,4814	−0,00120	0,0000014	0,4757	−0,00178	0,0000032	0,4583	−0,01087	0,001182	0,4330	−0,01207	0,0000457
8				0,4814	−0,00120	0,0000014	0,4786	+0,00112	0,0000013	0,4624	+0,00497	0,0000247	0,4409	−0,00417	0,0000174
9				0,4886	+0,00600	0,0000360	0,4771	−0,00038	0,0000001	0,4654	+0,00797	0,0000635	0,4579	+0,01283	0,0001646
10				0,4871	+0,00450	0,0000202	0,4814	+0,00392	0,0000154	0,4669	+0,00947	0,0000897	0,4487	+0,00363	0,0000132
11				0,4871	+0,00450	0,0000202	0,4742	−0,00328	0,0000108	0,4624	+0,00497	0,0000247	0,4440	−0,00107	0,0000011
12				0,4843	+0,00170	0,0000029	0,4786	+0,00112	0,0000013	0,4624	+0,00497	0,0000247	0,4456	+0,00053	0,0000003
13				0,4871	+0,00450	0,00002[illegible]							0,4440	−0,00107	0,0000011
14				0,4843	+0,00170	0,0000029									
15				0,4800	−0,00160	0,0000068									
16				0,4829	+0,00090	0,0000001									
17				0,4843	+0,00170	0,0000029									
	$\bar{y}_1=0,51811$		$\sum=0,0000949$	$\bar{y}_2=0,48260$		$\sum=0,0002307$	$\bar{y}_3=0,47748$		$\sum=0,0001138$	$\bar{y}_4=0,45743$		$\sum=0,0006891$	$\bar{y}_5=0,44507$		$\sum=0,0005292$
	$s_1^2=1,582\cdot10^{-5}$			$s_2^2=1,438\cdot10^{-5}$			$s_3^2=1,035\cdot10^{-5}$			$s_4^2=6,265\cdot10^{-5}$			$s_5^2=4,410\cdot10^{-5}$		

Tabla 11

i	n_i	f_i	$s^2(y_i)\cdot 10^5$	$s^2(\bar{y}_i)\cdot 10^6$	$\frac{1}{s^2(\bar{y}_i)}\cdot 10^{-5}$	ω_i	ω_i^2	$\omega_i^2 f_i$
1	7	6	1,582	2,2600	4,425	0,1353	0,018306	0,0030510
2	17	16	1,438	0,8459	11,822	0,3615	0,130682	0,0081676
3	12	11	1,035	0,8625	11,594	0,3545	0,125670	0,0114245
4	12	11	6,265	5,2208	1,915	0,0586	0,003434	0,0003122
5	13	12	4,410	3,3923	2,948	0,0901	0,008118	0,0006765
Σ					$32,704\cdot 10^5$	1,000		0,0236318

i	T° K	$x_i\cdot 10^4\ \frac{1}{T}$	ω_i	$\omega_i x_i\cdot 10^4$	$(x_i-\bar{x})\cdot 10^4$
1	1228,15	8,142328	0,1353	1,101657	+0,417332
2	1291,15	7,745033	0,3615	2,799829	+0,020037
3	1304,15	7,667830	0,3545	2,718246	−0,057166
4	1329,15	7,523605	0,0586	0,440883	−0,201391
5	1356,15	7,373816	0,0901	0,664381	−0,351180
Σ				$7,724996\cdot 10^{-4}$	

tar las mediciones suponiendo la peor variante, o sea, la heterogeneidad de las dispersiones de la reproductibilidad de la función que se mide. De acuerdo a esto, el análisis de regresión de los datos del ejemplo examinado se realizará por el esquema descrito en el § 3 de este capítulo.

En la tabla 11 se da el cálculo de las dispersiones $s^2(\bar{y}_i)$ (fórmula (VI. 64)), los pesos ω_i (fórmula (VI. 71)), así como las magnitudes ω_i^2/f_i. Utilizando estos datos, por la fórmula (VI. 69) hallamos la dispersión

$$s^2(1)=\frac{1}{32,704\cdot 10^5}=3,058\cdot 10^{-7}$$

que tiene (fórmula (VI. 70))

$$f(1)=\frac{1}{0,0236318}=42,3\approx 42$$

grados de libertad.

Determinación de los parámetros de la línea de regresión. Los cálculos necesarios para determinar los parámetros de la línea

de regresión están dados en la tabla 12. Mediante los datos de la tabla 12 y las fórmulas (VI. 74) y (VI. 75) hallamos

$$a_0 = 0{,}480732,$$

$$b_0 = \frac{0{,}0035934 \cdot 10^{-4}}{0{,}038358 \cdot 10^{-8}} = 9{,}3681 \cdot 10^2.$$

De aquí por la fórmula (VI. 22)

$$a = 0{,}480732 - 9{,}3681 \cdot 10^2 \cdot 7{,}724996 \cdot 10^{-4} = -0{,}24296.$$

Por lo tanto, la ecuación de la línea de regresión tiene la forma

$$Y = -0{,}24296 + 9{,}3681 \cdot 10^2 x.$$

Tabla 12

$(x_i-\bar{x})^2 \cdot 10^8$	$\omega_i(x_i-\bar{x})^2 \cdot 10^8$	$\bar{y}_i$	$\omega_i\bar{y}_i$	$\omega_i\bar{y}_i(x_i-\bar{x}) \cdot 10^4$
0,174166	0,023565	0,51811	0,070100	+0,0292550
0,000401	0,000145	0,48260	0,174460	+0,0034957
0 003268	0,001159	0,47748	0,169266	−0,0096763
0,040558	0,002377	0,45743	0,026805	−0,0053983
0,123327	0,011112	0,44507	0,040101	−0,0140827
	$0{,}038358 \cdot 10^{-8}$		0,480732	$0{,}0035934 \cdot 10^{-4}$

Estimación de la hipótesis de linealidad de la dependencia funcional que se estudia. Para estimar la hipótesis de linealidad hay que calcular la dispersión $s^2(2)$. Los cálculos necesarios están dados en la tabla 13. Mediante los datos de la tabla 13 y la fórmula (VI. 76) obtenemos

$$s^2(2) = \frac{38{,}148 \cdot 10^{-7}}{3} = 1{,}272 \cdot 10^{-6}.$$

El número de grados de libertad de la dispersión $s^2(2)$ es igual a $f(2) = 5 - 2 = 3$.
Hallamos la relación de dispersión de Fisher (VI. 34)

$$F_{\text{exp}} = \frac{1{,}272 \cdot 10^{-6}}{3{,}058 \cdot 10^{-7}} = 4{,}16.$$

Eligiendo el nivel de significación $\beta = 0{,}05$, por la tabla 4 del "Suplemento", hallamos

$$F_\beta[f(2), f(1)] = F_{0{,}05}(3;\ 42) = 2{,}83.$$

Puesto que $F_{\text{exp}} = 4{,}16 > 2{,}83$, la hipótesis de linealidad con un valor del 5% del nivel de significación no puede ser aceptada.

Tabla 13

i	$\hat{y}_i$	Y_i	$(\hat{y}_i - Y_i)$	$(\hat{y}_i - Y_i)^2 \cdot 10^6$	$\omega_i (\hat{y}_i - Y_i)^2 \cdot 10^7$
1	0,51811	0,51983	−0,00172	2,958	4,002
2	0,48260	0,48261	−0,00001	0,000	0,000
3	0,47748	0,47537	+0,00211	4,452	15,782
4	0,45743	0,46186	−0,00443	19,625	11,500
5	0,44507	0,44783	−0,00276	7,618	6,864
Σ					$38,148 \cdot 10^{-7}$

Elegimos el nivel de significación $\beta = 0,01$. Por la tabla 4 del "Suplemento" hallamos $F_{0,01}(3;\ 42) = 4,29$. Puesto que $F_{exp} = 4,16 < 4,29$, con un nivel de significación del 1% la hipótesis de linealidad no se puede rechazar. Por lo tanto, por los datos experimentales tenidos la hipótesis de linealidad no puede ser con certeza ni aceptada, ni rechazada. Llegamos nuevamente a la misma situación que antes al analizar la hipótesis de homogeneidad de las dispersiones de la reproductibilidad de las ordenadas de la función. Puesto que en el intervalo de temperatura, donde se han obtenido los datos experimentales, es poco probable esperar la no linealidad para la dependencia examinada, el rechazo de la hipótesis de linealidad se puede explicar, por lo visto, sólo por la insuficiente exactitud de los datos experimentales. Para una estimación de mayor confianza de los resultados del experimento conviene que el tratamiento ulterior de las mediciones se realice nuevamente suponiendo la peor variante. De acuerdo a esto suponemos (véase la Ec. (VI. 40)).

$$s^2 = s^2(2) = 1,272 \cdot 10^{-6}.$$

Con esta condición, la dispersión s^2 tendrá $f = 3$ grados de libertad.

Cálculo del corredor de errores para la línea de regresión. Determinemos al principio las dispersiones en los parámetros a_0 y b_0. Por la fórmula (VI. 77) tenemos

$$s^2(a_0 = 1,272 \cdot 10^{-6} \quad (f = 3).$$

Por los datos de la tabla 12

$$\sum_i \omega_i (x_i - \bar{x})^2 = 0,038358 \cdot 10^{-6}.$$

En tal caso, utilizando la fórmula (VI. 78), obtenemos

$$s^2(b_0) = \frac{1,272 \cdot 10^{-6}}{0,038358 \cdot 10^{-6}} = 3,316 \cdot 10^3 \, (f = 3).$$

Utilizando los valores de $s^2(a_0)$, $s^2(b_0)$ y la fórmula (VI. 51), obtenemos la siguiente expresión para la dispersión

$$s^2(Y) = 1{,}272 \cdot 10^{-5} + 3{,}316 \cdot 10^3 (x - \bar{x})^2,$$

que tiene $f = 3$ grados de libertad.

Las dispersiones, así como las correspondientes desviaciones cuadráticas medias, calculadas por esta fórmula están dadas en las segunda y tercera columnas de la tabla 14. Eligiendo la pro-

Tabla 14

i	$s^2(Y_i) \cdot 10^6$	$s(Y_i) \cdot 10^3$	$3{,}1825 \cdot s(Y_i)$	$Y_i + 3{,}1825 \cdot s(Y_i)$	$Y_i - 3{,}1825 \cdot s(Y_i)$	$\bar{y}_j$
1	7,047	2,654	0,0084	0,5282	0,5114	0,51811
2	1,285	1,133	0,0036	0,4862	0,4790	0,48260
3	1,380	1,175	0,0037	0,4791	0,4717	0,47748
4	2,617	1,618	0,0051	0,4670	0,4568	0,45743
5	5,362	2,315	0,0074	0,4552	0,4404	0,44507

babilidad fiducial $\alpha = 0{,}95$, por la tabla 2 del "Suplemento" hallamos

$$t_{1-\alpha}(f) = t_{0,05}(3) = 3{,}1825.$$

En la tabla 14 se dan también los valores de $3{,}1825\ s(Y)$ y las magnitudes de $Y \pm 3{,}1825\ s(Y)$. De la tabla 14 se aprecia que to-

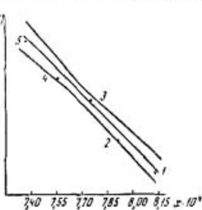


Fig. 19. Línea de regresión junto con los puntos experimentales y el corredor de errores por los datos del ejemplo dado (VI. 2)

dos los puntos experimentales $\bar{y}_i$ caen en el intervalo confidencial del 95%.

La gráfica de la línea de regresión obtenida junto con los puntos experimentales y el corredor de errores está representada en la fig. 19.

Determinación de la variación de entalpía y entropía de la reacción y sus errores accidentales. Mediantes los valores

$$s^2(a_0) = 1{,}272 \cdot 10^{-5}, \; s^2(b_0) = 3{,}316 \cdot 10^3, \; \bar{x} = 7{,}724996 \cdot 10^{-4},$$

(véase la tabla 12) y la fórmula (VI. 47) obtenemos

$$s^2(a) = 1,272 \cdot 10^{-5} + (7,724996)^2 \cdot 10^{-8} \cdot 3,316 \cdot 10^2 = 1,979 \cdot 10^{-3}.$$

De aquí calculamos

$$s(a) = \sqrt{1,979 \cdot 10^{-3}} = 4,448 \cdot 10^{-2}.$$

Partiendo del valor de $s^2(b_0) = 3,316 \cdot 10^3$, hallamos

$$s(b_0) = \sqrt{3,316 \cdot 10^3} = 5,758 \cdot 10.$$

Teniendo los valores de $a = -0,24296$, $b_0 = b = 9,3681 \cdot 10^2$, así como las magnitudes de $s(a) = 4,448 \cdot 10^{-2}$, $s(b_0) = s(b) = 5,758 \cdot 10$ y $t_{0,05}(3) = 3,1825$, por las fórmulas (VI. 56) y (VI. 57) hallamos

$$\Delta H = -4,576\,(9,3681 \cdot 10^2 \pm 3,1825 \cdot 5,758 \cdot 10) = (-4,29 \pm 0,84) \cdot 10^3 \text{ cal/mol},$$

$$\Delta S = 4,576\left(-0,24296 \pm 3,1825 \cdot 4,448 \cdot 10^{-2}\right) = (-1,11 \pm 0,65) \text{ cal/mol. grad.}$$

El valor obtenido del error accidental en el valor de ΔH indica que la segunda cifra significativa después de la coma es falsa, y la primera tiene indeterminación aproximadamente de 8 unidades, es decir, el resultado de la medición de ΔH se puede escribir

$$\Delta H = (-4,3 \pm 0,8) \cdot 10^3 \text{ cal/mol}.$$

Análogamente, el valor hallado del error en la magnitud ΔS indica que también en este caso la segunda cifra significativa después de la coma es falsa, y la primera posee una indeterminación aproximadamente de 7 unidades, es decir, el resultado de la medición de ΔS se puede escribir así:

$$\Delta S = (-1,1 \pm 0,7) \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}.$$

Ejemplo VI. 3. Se ha investigado la cinética de la saponificación del acetato de etilo $CN_3COOC_2N_5$ por el ácido clorhídrico. En la tercera columna de la tabla 15 se dan los valores obtenidos de la concentración c del reactivo en el instante t (segunda columna). La concentración se ha medido una vez ($n = 1$) en cada instante dado. Mediante los datos obtenidos hay que determinar la ecuación de la línea de regresión, construir el corredor de errores, así como estimar la constante de la velocidad de reacción y su error accidental.

La saponificación del acetato de etilo es un ejemplo de reacción de primer orden. Por eso, la constante de velocidad de esta reacción obedece a la ecuación (VI. 59), y para determinar la magnitud de esta constante por los datos experimentales junto con el error accidental hay que utilizar la ecuación (VI. 63).

i	Tiempo $t_i = x_i$	Concentr. c_i	$(x_i-\bar x)$	$(x_i-\bar x)^2$	$y_i=\lg c_i$	$(x_i-\bar x)\,y_i$	Y_i	(y_i-Y_i)	$(y_i-Y_i)^2$
1	0	29,0	−68,75	4726,5625	1,4624	−100,5400	1,47121	−0,00881	0,00007762
2	10	28,1	−58,75	3451,5625	1,4487	−85,1111	1,45172	−0,00302	0,00000912
3	20	26,6	−48,75	2376,5625	1,4249	−69,4539	1,43131	−0,00641	0,00004109
4	40	25,2	−28,75	826,5625	1,4014	−40,2902	1,39141	+0,00999	0,00009980
5	60	23,0	−8,75	76,5625	1,3617	−11,9149	1,35152	+0,01018	0,00010363
6	100	18,9	+31,25	976,5625	1,2765	+39,8906	1,27172	+0,00478	0,00002285
7	140	15,6	+71,25	5076,5625	1,1931	+85,0084	1,19192	+0,00118	0,00000139
8	180	12,7	+111,25	12376,5625	1,1038	+122,7978	1,11213	−0,00833	0,00006939
Σ	550 $\bar x = 68,75$			29887,5000	10,6725	−59,6228			0,00042489

Como en los ejemplos anteriores, el análisis de regresión de la dependencia del ejemplo que se examina lo realizamos en varias etapas.

Determinación de los parámetros de la línea de regresión. Las magnitudes necesarias para el cálculo están dadas en la tabla 15. Por la fórmula (VI. 80) hallamos

$$a_0 = \frac{10,6725}{8} = 1,33406$$

y por la fórmula (VI. 81)

$$b_0 = -\frac{59,6228}{29,8875 \cdot 10^3} = -1,99491 \cdot 10^{-3}.$$

Por la fórmula (VI. 22) determinamos a

$$a = 1,33406 - (-1,99491 \cdot 10^{-3} \cdot 68,75) = 1,47121.$$

Por lo tanto, la ecuación buscada de la línea de regresión será

$$Y = 1,47121 - 1,99491 \cdot 10^{-3} x.$$

Cálculo del corredor de errores para la línea de regresión. Por la fórmula (VI. 82), suponiendo $n = 1$ y tomando de la tabla 15 el valor de $\sum_i (y_i - Y_i)^2 = 0,00042489$, calculamos la magnitud de la dispersión $s^2(2)$:

$$s^2(2) = \frac{1}{6}\, 0,00042489 = 7,087 \cdot 10^{-5}.$$

En este caso la dispersión $s^2(2)$ tiene $f = 8 - 2 = 6$ grados de libertad. De acuerdo a la Ec. (VI. 40) suponemos

$$s^2 = 7,087 \cdot 10^{-5} \quad (f = 6).$$

Mediante esta dispersión calculamos las dispersiones en los parámetros a_0 y b_0. Por la fórmula (VI. 83), suponiendo $n = 1$, hallamos

$$s^2(a_0) = \frac{7{,}087 \cdot 10^{-5}}{8} = 8{,}852 \cdot 10^{-6} \, (f = 6),$$

y por la fórmula (VI. 84), suponiendo $n = 1$ y tomando de la tabla 15 la magnitud de $\sum_i (x_i - \bar{x})^2 = 2{,}98875 \cdot 10^4$, hallamos $s^2(b)$ $(= s^2(b_0))$:

$$s^2(b) = \frac{7{,}082 \cdot 10^{-5}}{2{,}98875 \cdot 10^4} = 2{,}370 \cdot 10^{-9} \, (f = 6).$$

Por lo tanto, tendremos la siguiente expresión para la dispersión:

$$s^2(Y) = 8{,}852 \cdot 10^{-6} + 2{,}370 \cdot 10^{-9} (x - \bar{x})^2,$$

que tiene $f = 6$ grados de libertad.

Mediante esta expresión en la tabla 16 se han calculado las magnitudes de $s^2(Y_i)$ y $s(Y_i)$ (véanse las columnas segunda y tercera). Como de ordinario, eligiendo la probabilidad fiducial $\alpha = 0{,}95$, por la tabla 2 del "Suplemento" hallamos

Tabla 16

i	$s^2(Y_i) \cdot 10^6$	$s(Y_i) \cdot 10^3$	$2{,}4469 s(Y_i) \cdot 10^3$	$Y_i + 2{,}4469 s(Y_i)$	$Y_i - 2{,}4469 s(Y_i)$	y_i
1	20,05	4,478	10,957	1,4822	1,4602	1,4624
2	17,03	4,127	10,098	1,4618	1,4416	1,4487
3	14,48	3,806	9,313	1,4406	1,4220	1,4249
4	10 81	3,287	8,043	1,3994	1,3834	1,4014
5	10,87	3,297	8,067	1,3596	1,3434	1,3617
6	11,17	3,342	8,178	1,2799	1,2635	1,2765
7	20,88	4,570	11,182	1,2031	1,1807	1,1931
8	38,18	6,179	15,119	1,1272	1,0970	1,1038

$$t_{1-\alpha}(f) = t_{0,05}(6) = 2{,}4469.$$

En la tabla 16 se da también el cálculo de las magnitudes $2{,}4469 \cdot s(Y_i)$ (véase la cuarta columna), las magnitudes $Y_i \pm 2{,}4469 s(Y_i)$ (véanse las columnas quinta y sexta). De la tabla 16 se aprecia que todos los puntos experimentales y_i, a excepción del cuarto y del quinto, caen en el intervalo confidencial del 95%. Para mostrar la conveniencia de rechazar estos puntos, estimamos los errores absolutos en las correspondientes magnitudes de $\lg c$, vinculados con la exactitud limitada de los datos iniciales. Para ello, de manera análoga al ejemplo VI. 1 calculamos la magnitud

$$\Delta(\lg c) = 0{,}43429 \frac{\Delta(c)}{c}$$

para ambos puntos, partiendo del valor de $\Delta(c) = 0{,}1$.

Para el cuarto punto tenemos (véase la tabla 15) $c_4 = 25{,}2$. Poniendo este valor en la fórmula anterior obtenemos la magnitud del valor absoluto

$$\Delta(\lg c) = 0{,}43429 \frac{0{,}1}{25{,}2} = 0{,}0017.$$

Para el quinto punto, análogamente, tenemos (véase la tabla 15) $c_5 = 23{,}0$. Poniendo este valor en la misma fórmula, obtenemos

$$\Delta(\lg c) = 0{,}43429 \frac{0{,}1}{23{,}0} = 0{,}0019.$$

Del cálculo expuesto se deduce que es poco probable que se justifique el rechazo de los puntos cuarto y quinto, puesto que la diferencia entre las magnitudes y_i y los correspondientes límites del corredor de errores es aproximadamente de $2 \cdot 10^{-3}$, lo que es confrontable con las magnitudes $\Delta(\lg c)$ para ambos puntos.

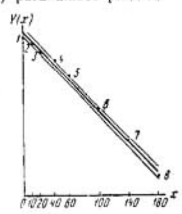


Fig. 20. Línea de regresión junto con los puntos experimentales y el corredor de errores por los datos del ejemplo (VI. 3)

En la fig. 20 se muestra la gráfica de la línea de regresión obtenida junto con los puntos experimentales y el corredor de errores.

Determinación de la constante de la velocidad de reacción y su error accidental. Del valor de $s^2(b_0) = 2{,}370 \cdot 10^{-9}$ hallamos

$$s(b) = s(b_0) = \sqrt{2{,}370 \cdot 10^{-9}} = 4{,}868 \cdot 10^{-5}.$$

Poniendo este valor junto con el valor de $b = b_0 = -1{,}99491 \times \times 10^{-3}$ y la magnitud de $t_{1-\alpha}(f) = t_{0,05}(6) = 2{,}4469$ en la fórmula (VI. 63), hallamos

$$k = -2{,}30259(-1{,}99491 \cdot 10^{-3} \pm 2{,}4469 \cdot 4{,}868 \cdot 10^{-5}) =$$
$$= (4{,}59 \pm 0{,}27) \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}.$$

La magnitud del error de la constante de la velocidad de reacción obtenida indica que la segunda cifra significativa después de la coma es falsa, y la primera tiene una indeterminación aproximadamente de 3 unidades. Por eso, el resultado final se puede escribir en la forma

$$k = (4{,}6 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}.$$

CAPITULO VII

METODOS ANALITICOS Y GRAFICOS DE TRATAMIENTO DE DATOS FISICO-QUIMICOS

En este capítulo se examinan algunos métodos numéricos analíticos y gráficos utilizados al tratar datos experimentales. Los métodos gráficos, que a veces son tan precisos como los analíticos, son preferibles por la simpleza y rapidez. En todo caso, cabe recomendarlos para obtener datos de estimación, para la confirmación cualitativa de la dependencia funcional esperada entre las magnitudes que se miden, etc.

Existen una serie de problemas típicos, para cuya resolución conviene utilizar los métodos gráficos (frecuentemente en conjunto con los analíticos), y unas cuantas reglas, que aseguran la suficiente exactitud del tratamiento. De ordinario estos métodos son útiles también como etapa intermedia en distintos cálculos (por ejemplo, para hallar la aproximación nula en el método de aproximaciones sucesivas). Los hábitos, gracias a los cuales se logran la rapidez y la exactitud de la resolución gráfica, se adquieren solamente con la práctica.

Sin embargo, en todos los casos, donde ello es posible, para obtener la solución final más exacta hay que utilizar métodos analíticos numéricos con aplicación (también, donde ello es posible) de las estimaciones numéricas de los errores de las magnitudes que se obtengan.

En adelante los métodos analíticos y gráficos se exponen paralelamente de acuerdo a los problemas, para cuya resolución ellos se utilizan. Actualmente los métodos de análisis numérico están ampliamente elaborados y, desde luego, aquí se examinan sólo los casos simples. La mayor parte de los ejemplos están tomados del campo de la cinética química, en tanto que el último párrafo está enteramente dedicado al tratamiento de los datos cinéticos. Además de la afición de los autores, esto debido a que, quizas, en ninguna parte de la química física no se tropieza a la vez con tal variedad de problemas, no se requiere tal inventiva y ni se tiene tal posibilidad de utilizar prácticamente todos los métodos de tratamiento, como en la cinética química.

Se pueden enumerar los siguientes problemas parciales y generales, que surgen al tratar los datos experimentales y las dependencias halladas empíricamente:

1) diferenciación (gráfica y analítica);
2) integración (gráfica y analítica);
3) obtención de los valores de las constantes de las fórmulas empíricas, que describen los datos experimentales;
4) obtención de las fórmulas empíricas;
5) extrapolación e interpolación;
6) determinación de las raíces de las ecuaciones;
7) otros problemas auxiliares.

Para un tratamiento gráfico suficientemente preciso, es necesario, antes que nada, construir correctamente la gráfica inicial. Los requisitos para la construcción de la gráfica son semejantes en todos los casos. Por eso, al principio veamos la representación de los datos experimentales en forma gráfica.

§ 1. Representación gráfica de los datos experimentales

El método gráfico es muy conveniente e intuitivo para representar los datos experimentales. Como regla, los resultados del ensayo, al estudiar una dependencia cualquiera, se obtienen en forma de tabla, donde a cada valor de un parámetro x corresponde un valor determinado de otro parámetro y. De ordinario conviene construir la gráfica correspondiente a esta tabla. Supongamos, por ejemplo, que al estudiar la cinética de la descomposición de N_2O_5 medimos la concentración de N_2O_5 (en la solución de CCl_4) en distintos instantes, donde el tiempo t se cuenta desde cierto instante inicial, admitido por 0, al que corresponde la concentración inicial de N_2O_5 igual a c_0. En los instantes t_1, t_2, ..., t_i, ... las concentraciones de N_2O_5 son respectivamente iguales a c_1, c_2, ..., c_i, ... En la tabla 17 se dan los datos experimentales obtenidos para esta reacción.

Tabla 17

Descomposición del N_2O_5 en CCl_4 a 45° C (reacción de primer orden) *)

t s	c, mol. l^{-1}	lg c	$\frac{1}{c}$
0	2,33	0,367	—
184	2,08	0,318	0,4808
319	1,91	0,281	0,5236
526	1,67	0,223	0,5988
867	1,36	0,133	0,7352
1198	1,11	0,045	0,9009
1877	0,72	−0,143	1,4286
2315	0,55	−0,250	1,8182
3144	0,34	−0,469	2,9412

*) La tabla se ha tomado del libro «Fisical Chemistry» de R. Alberti y F. Daniels.

Si se toma el sistema de coordenadas rectangulares y se traza por el eje de ordenadas *c*, y por el eje de abscisas *t*, se obtiene un sistema de puntos en el plano (fig. 21). La escala por los ejes siempre hay que elegirla de manera que la gráfica ocupe aproximadamente un espacio cuadrado, es decir, la distancia entre los puntos extremos según el eje de ordenadas y según el eje de abscisas sea casi el mismo (si la gráfica resulta ser una recta, ésta debe tener una pendiente próxima a ±45°). Esta es una regla general cuya base es la conveniencia de las sucesivas operaciones con la gráfica (así como la tendencia al método intuitivo). Se puede prescindir de esta regla cuando hay que distinguir una parte cualquiera de la curva o cuando la precisión de la medición de una magnitud es mucho menor que la precisión de otra.

La dimensión de la gráfica depende de la exactitud de los datos obtenidos y del tratamiento a que debe ser sometida ulte-

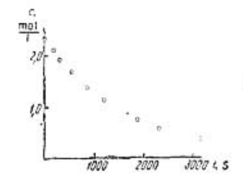


Fig. 21. Representación de los datos experimentales en la gráfica

riormente. No conviene construir una gráfica grande si los datos tienen poca exactitud. Por el contrario, para datos muy precisos la dimención de la gráfica se determina por el error admisible de las magnitudes que se obtienen en el tratamiento gráfico. En este caso, cuanto más grande es la gráfica con tanta mayor exactitud se puede realizar el tratamiento gráfico (hasta un límite determinado, claro está, vinculado con la exactitud de los datos iniciales). Existe la siguiente regla: se recomienda elegir la dimensión de la gráfica de manera que el error en la determinacion de las coordenadas del punto corresponda aproximadamente a las dimensiones de la pequeña celdilla del papel milimetrado. Sin embargo, para datos inexactos (lo que ocurre con bastante frecuencia) prácticamente no es posible seguir esta regla. En este caso, a veces se indica directamente en la gráfica el error de las coordenadas del punto, trazando por él líneas vertical y horizontal, de modo que la distancia del punto hasta los extremos de estas líneas es igual al error en la correspondiente coordenada (véase la fig. 22; aquí se admite que el error en la magnitud *x* es igual a cero).

La escala hay que tomarla de manera que se pueda trabajar cómodamente con ella. El caso ideal es cuando cada celdilla del

papel milimetrado corresponde a la unidad (a la décima o a la centésima) de la magnitud que se mide. Sin embargo, de ordinario no existe tal posibilidad de elección de la escala. Además, como regla, la escala por abmos ejes suele ser distinta. En todo caso, se recomienda que por lo menos las décimas de las unidades fundamentales de la medición contengan un número entero de celdillas. Por ejemplo, si por el eje de abscisas se llevan las tempe-

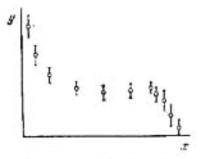


Fig. 22. Designación de los errores en la gráfica

raturas: 100°; 200°; 300°; 400°, etc., conviene que el intervalo en 100° se divida en 10 partes y que cada parte contenga un número entero de celdillas (es decir, que sea posible la división ulterior). Está claro que depende en mucho del caso concreto, de la exactitud de los datos y del objetivo del tratamiento gráfico.

Conviene hacer notar también que no es absolutamente indispensable que el punto de intersección de los ejes de abscisas y

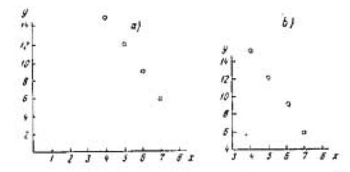


Fig. 23. Desplazamiento del origen de coordenadas al construir la gráfica: a) incorrecto, b) correcto

de ordenadas de la gráfica tengan coordenadas (0, 0). En muchos casos conviene transladar el origen de coordenadas a un punto arbitrario para utilizar totalmente el área de la gráfica (véanse los esquemas de la fig. 23).

De este modo se obtiene un cierto conjunto de puntos en el plano. Estos puntos se unen por una curva suave de manera que ella pase lo más próximo posible de todos los puntos (fig. 24). A veces algunos puntos pueden "quedar fuera". En estos casos

de ordinario se considera que la caída afuera se debe al error del experimento, es decir, se supone que la curva debe ser "plana" y no contener "puntos singulares", y el punto que quede fuera se desprecia. Sin embargo, esto se puede hacer solamento en los casos bastante estudiados, cuando no hay porque esperar la aparición de tales puntos singulares. Dicho con más rigurosidad, en cada caso particular hay que investigar si es correcto despreciar el punto (véase cap. VI).

Generalmente la curva se traza por los puntos a ojo, mediante una plantilla de curvas o con una regla metálica flexible. La experiencia demuestra que con la correspondiente práctica este método es suficientemente preciso y da un resultado próximo al que se obtiene por el método de los cuadrados mínimos (cuando

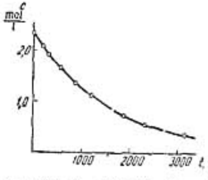


Fig. 24. Trazado de la curva por los puntos experimentales (dependencia de la concentración con respecto al tiempo para la descomposición del N_2O_5 en solución de CCl_4)

es posible la aplicación de este último), especialmente si la gráfica es una recta. La operación del trazado de la curva por los puntos experimentales se llama "aplanamiento" de los datos experimentales (en este caso es un aplanamiento gráfico). Esta operación incluye inevitablemente un elemento subjetivo y, evidentemente, da lugar al cambio de la función verdadera (desconocida) por una cierta función aproximada.

De este modo obtenemos la representación gráfica de una función continua $c = c(t)$. Como ya se señaló, dicho rigurosamente, esta función aproximada se diferencia de la verdadera. Pero, generalmente estas dos funciones son bastante próximas. Sin embargo, en algunos casos se prefiere no trazar la curva, sino utilizar en los cálculos sucesivos (mediante los métodos analíticos) directamente los puntos experimentales iniciales, especialmente si la exactitud de los datos es pequeña y la operación de trazado de la gráfica resulta muy arbitraria.

La función obtenida por el aplanamiento gráfico permite determinar los valores de c para todos los valores de t, comprendidos entre los puntos extremos, es decir, realizar la interpolación gráfica (obtención de los valores intermedios desconocidos de la función por los valores extremos conocidos). Conviene hacer notar una vez más que no en todos los casos tal operación es correcta. Sólo cuando se sabe previamente que se debe obtener una función

"lisa" se puede utilizar este método de interpolación. En realidad, generalmente operamos con funciones convenientes para ese objetivo, pero se pueden tropezar con casos en que el trazado de la curva suave por los puntos es una tarea compleja y dispar.

La construcción de la gráfica directamente por los datos experimentales es la primera etapa (y no siempre indispensable). La representación del conjunto de datos experimentales tabulares en forma gráfica frecuentemente no es suficiente, siendo el objetivo principal la obtención de la fórmula empírica y la determinación de sus constantes o la verificación de la aplicabilidad de la fórmula teórica (a pesar de que frecuentemente la gráfica es simplemente ilustrativa y de por sí es de valor, caracterizando cualitativamente la dependencia entre las magnitudes).

A veces surgen otros problemas: por ejemplo, hallar por la gráfica de la función $y = f(x)$ la derivada $dy/dx = f'(x)$ como función de x. Esto se puede realizar, por ejemplo, gráficamente. Desde luego, si se tiene la fórmula empírica $y = \varphi(x)$, se puede obtener el valor analítico de la derivada. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, en general, si la fórmula empírica describe bien la función verdadera, eso no quiere decir que la derivada de la función empírica describirá tan bien la derivada de la funcion verdadera. Además, no siempre es posible obtener una buena fórmula empírica, y frecuentemente hay que conocer la derivada de la función, dada en forma gráfica. En tal caso se recurre a la diferenciación gráfica.

§ 2. Diferenciación gráfica

El ejemplo dado en el párrafo anterior indica cómo hallar gráficamente la dependencia entre la concentración de N_2O_5 (c) y el tiempo de la reacción (t). Sin embargo, en este caso la magnitud más interesante es la velocidad de la reacción (dc/dt) y su ley de variación durante la reacción. La magnitud de (dc/dt) como función de t (y por lo tanto, también como función de c, puesto que se conoce la dependencia entre c y t) se puede determinar aproximadamente por diferenciación gráfica.

Existen unos cuantos métodos de diferenciación gráfica. Todos ellos se reducen a hallar las tangentes a los puntos de la curva y determinar la tangente del ángulo de inclinación de estas tangentes (igual al valor de la derivada en el punto dado).

El método más simple y frecuentemente utilizado, cuando no se requiere gran exactitud, es la determinación de la tangente en el punto dado mediante un espejo. Con ese objeto se toma un espejo plano de lados suficientemente rectos para que se pueda utilizar como regla. El espejo se pone con el borde en el papel, en el que se ha trazado la curva, de manera que el borde del espejo con su lado anterior pase un poco retirado del punto, por el cual se debe trazar la tangente (hay que retirarlo lo necesario como

para que la línea trazada con un lápiz pase exactamente por ese punto). A continuación se gira el espejo sobre su eje perpendicular al plano del papel hasta que el reflejo en el espejo resulte la continuación de la porción de curva dispuesta ante el espejo. En este caso hay que lograr que la yuxtaposición a ojo de la porcion real de la curva y su reflejo sea la máxima posible. Cuando se ha encontrado tal posición del espejo se traza la línea por su borde, y luego se traza la otra línea perpendicular a la primera y que pasa por el punto dado. Esta segunda línea precisamente será la tangente en el punto dado.

Para hallar la tengente del ángulo de inclinación de la tangente hay que tomar la relación de las longitudes de los dos segmentos a y b (véase la fig. 25), medidos en las escalas de los

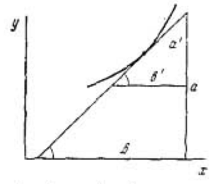


Fig. 25. Determinación de la pendiente de la tangente a la curva

ejes de coordenadas correspondientes x e y ($\operatorname{tg} \alpha = a/b$). Se recomienda tomar los segmentos a y b bastante grandes, puesto que esto disminuye el error relativo en la determinación de su longitud, y, por lo tanto, el error en la determinación de la tangente del ángulo α. Hay que prevenirse de la medición directa del ángulo (por ejemplo, con transportador) con la determinación ulterior de la tangente por las tablas, puesto que el ángulo, evidentemente, dependerá de las escalas de los ejes, y sólo cuando la escala de ambos ejes es el mismo (es decir, en la unidad de longitud hay una cantidad idéntica de unidades de x e y), el ángulo medido directamente es igual al ángulo de inclinación verdadero. Sin embargo este es un caso particular raramente encontrado.

Método de los segmentos finitos. El método más rápido y suficientemente preciso de determinación de la derivada en el punto dado es el método de los segmentos finitos. Supongamos que se ha dado la curva $y = f(x)$. Como ejemplo tomamos la curva $c \doteq c(t)$, representada en la fig. 26 (la misma curva que la de la fig. 24). Dividimos el eje t en segmentos Δt_i (estos segmentos se pueden tomar desiguales, es decir: más cortos donde la curva tiene una gran pendiente, y más largos donde la pendiente es pequeña; la elección de la longitud del segmento Δt se determina por una serie de factores, fundamentalmente por la exactitud de los datos y el tipo de función; más adelante se expondrán algunas

consideraciones al respecto). De los extremos de cada segmento Δt_i trazamos rectas paralelas al eje c. Ellas intersecan la curva $c = c(t)$ en los puntos a_i y a_{i+1}. Por estos puntos trazamos las rectas paralelas al eje t, y obtenemos sobre el eje c los segmentos Δc_i. Por el teorema de Lagrange

$$\frac{\Delta c_i}{\Delta t_i} = \frac{c(t_{i+1}) - c(t_i)}{\Delta t_i} = c'(t_i + \theta \Delta t_i) = \left.\frac{dc}{dt}\right|_{t_i+\theta\Delta t_i}$$

donde $0 < \theta < 1$, es decir, la relación de los incrementos finitos es igual a la derivada en un punto intermedio. Surge la pregunta: ¿a qué punto corresponde este valor de la derivada? Rigurosamente, éste pertenece al punto en el que la tangente es paralela a la secante del arco $a_i a_{i+1}$. Sin embargo, prácticamente se puede utilizar uno de los dos métodos siguientes de atribución de la derivada.

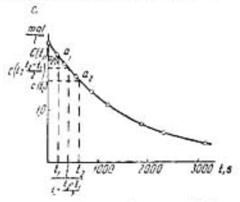


Fig. 26. Diferenciación gráfica por el método de los segmentos finitos

De acuerdo al primer método $\Delta c_i/\Delta t_i$ corresponde al centro del intervalo Δt_i, es decir al punto $t_i + \Delta t_i/2$, donde $\Theta = 1/2$. A este valor de la abscisa corresponde un cierto valor de la ordenada $\bar{c}_i$, que se encuentra dentro del segmento Δc_i, la que, evidentemente, se halla con facilidad gráficamente. De este modo, se puede escribir

$$\frac{\Delta c_i}{\Delta t_i} \approx \left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=t_i+\frac{\Delta t_i}{2}}.$$

Generalmente este método se utiliza en la diferenciación gráfica. Hallando una serie de valores aproximados de la derivada, correspondientes a los centros de los intervalos Δt_i, obtenemos la sucesión de puntos por los cuales, a continuación, se puede trazar la curva suave.

El segundo método es completamente análogo al primero, sólo que el valor de $\Delta c_i/\Delta t_i$ corresponde al centro del segmento Δc_i y no al centro del intervalo Δt_i. En tal caso,

$$\frac{\Delta c_i}{\Delta t_i} \approx \left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=\varphi\left(c_i+\frac{\Delta c_i}{2}\right)}.$$

Si el arco es próximo al arco de circunferencia, la derivada puede corresponder al "punto medio" del arco, que se encuentra del siguiente modo.

Del centro de la secante levantamos una perpendicular hasta la intersección con el arco. El punto de intersección será precisamente el "punto medio". Si el arco es realmente un arco de la circunferencia, el punto medio lo divide por la mitad. Sin embargo, este método requiere mucho tiempo con poco provecho en la exactitud.

En principio las diferencias finitas se pueden hallar de las tablas, sin gráfica. En este caso la magnitud Δt se determina por la distancia entre mediciones contiguas. Pero, si los datos no son muy exactos, en muchos casos conviene realizar previamente el "aplanamiento" gráfico.

Vamos a suponer que la magnitud $\Delta y/\Delta x$ se puede medir con una precisión ilimitada, y todas las desviaciones del valor verdadero de la derivada se deben sólo al tipo de función, que determina la curvatura. Luego, en forma general se puede estimar el error, que ocasiona el cambio de dy/dx por $\Delta y/\Delta x$. Veamos esta estimación para cuando el valor de la derivada corresponde al centro del segmento Δx_i. Además vamos a considerar que operamos con una función exacta y no aproximada (es decir, tanto las diferencias finitas como las derivadas se determinan para la función dada conocida analíticamente). Supongamos que al centro del intervalo Δx corresponde un cierto valor x. En tal caso, los puntos extremos del intervalo Δx tienen abscisas $(x - \Delta x/2)$ y $(x + \Delta x/2)$. Al intervalo Δx corresponde en el eje de ordenadas el intervalo Δy, igual a

$$\Delta y = f\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) - f\left(x - \frac{\Delta x}{2}\right). \qquad \text{(VII. 1)}$$

Hay que determinar $\Delta y/\Delta x$. Utilizamos el desarrollo de $f(x + \Delta x/2)$ y $f(x - \Delta x/2)$ en serie, en el punto x:

$$f\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) = f(x) + \frac{\Delta x}{2} f'(x) + \frac{\Delta x^2}{4(2!)} f''(x) + \frac{\Delta x^3}{8(3!)} f'''(x) + \frac{\Delta x^4}{16(4!)} f''''(x) + \frac{\Delta x^5}{32(5!)} f'''''(x) + \ldots$$

$$f\left(x - \frac{\Delta x}{2}\right) = f(x) - \frac{\Delta x}{2} f'(x) + \frac{\Delta x^2}{4(2!)} f''(x) - \frac{\Delta x^3}{8(3!)} f'''(x) + \frac{\Delta x^4}{16(4!)} f''''(x) - \frac{\Delta x^5}{32(5!)} f'''''(x) + \ldots$$

Por la fórmula (VII. 1)

$$\Delta y = \Delta x\left(\frac{dy}{dx}\right)_x + \frac{\Delta x^3}{4(3!)}\left(\frac{d^3y}{dx^3}\right)_x + \frac{\Delta x^5}{16(5!)}\left(\frac{d^5y}{dx^5}\right)_x + \ldots$$

De donde

$$\frac{\Delta y}{\Delta x}=\left(\frac{dy}{dx}\right)_x+\frac{\Delta x^2}{24}\left(\frac{d^3y}{dx^3}\right)_x+\frac{\Delta x^4}{1920}\left(\frac{d^5y}{dx^5}\right)_x+\ldots \qquad \text{(VII. 2)}$$

Para Δx suficientemente pequeños, si las derivadas superiores no introducen una aportación considerable, los términos correctores son pequeños y

$$\frac{\Delta y}{\Delta x}\approx\left(\frac{dy}{dx}\right)_x,$$

donde el punto x corresponde al centro del intervalo Δx. Es evidente que para la función lineal y la parábola cuadrática siempre

$$\frac{\Delta y}{\Delta x}=\left(\frac{dy}{dx}\right)_x.$$

Como ejemplo concreto veamos la ecuación de la velocidad de reacción de primer orden, por ejemplo, la reacción de descomposición del N_2O_5. Supongamos que conocemos la gráfica exacta de la función $c=c(t)$ y la expresión analítica exacta para la derivada dc/dt en cualquier punto. Hay que hallar el error de la magnitud de $\Delta c/\Delta t$, que se halla por diferenciación gráfica. Este error se puede estimar por la fórmula (VII. 2), así como, directamente comparar la magnitud de $\Delta c/\Delta t$ con dc/dt, determinada por una fórmula analítica. Por definición, para la reacción de primer orden tendremos

$$\frac{dx}{dt}=-\frac{dc}{dt}=k(a-x),$$

donde x es la concentración del producto final.

Hallamos las derivadas superiores

$$\frac{d^2x}{dt^2}=-k\frac{dx}{dt};\quad \frac{d^3x}{dt^3}=-k\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)=k^2\frac{dx}{dt}.$$

Análogamente

$$\frac{d^5x}{dt^5}=k^4\frac{dx}{dt}.$$

Utilizamos la fórmula (VII. 2):

$$\frac{\Delta x}{\Delta t}=\left(\frac{dx}{dt}\right)_t+\frac{\Delta t^2}{24}\left(\frac{d^3x}{dt^3}\right)_t+\frac{\Delta t^4}{1920}\left(\frac{d^5x}{dt^5}\right)+\ldots$$

$$\ldots=\left(\frac{dx}{dt}\right)_t+\frac{\Delta t^2}{24}k^2\left(\frac{dx}{dt}\right)_t+\frac{\Delta t^4}{1920}k^4\left(\frac{dx}{dt}\right)_t+\ldots$$

$$\ldots=\left(\frac{dx}{dt}\right)_t\left(1+\frac{\Delta t^2k^2}{24}+\frac{\Delta t^4k^4}{1920}+\ldots\right).$$

Introducimos la notación

$$\delta=\frac{1}{2}\Delta tk.$$

En tal caso,

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_t \cdot \left(1 + \frac{1}{6}\,\delta^2 + \frac{1}{120}\,\delta^4 + \ldots\right).$$

Cabe hacer notar que en esta expresión, evidentemente, no entran el tiempo y la concentración, sin embargo, para Δt constante la diferencia $(dx/dt - \Delta x/\Delta t)$ para distintos instantes de la reacción será la función $(dx/dt)_t$. Si la reacción transcurre lentamente, el valor de k es pequeño, y si Δt también es pequeño, la diferencia entre $\Delta x/\Delta t$ y dx/dt es pequeña. El error relativo

$$\frac{\dfrac{\Delta x}{\Delta t} - \dfrac{dx}{dt}}{\dfrac{dx}{dt}} = \frac{1}{6}\,\delta^2 + \frac{1}{120}\,\delta^4 + \ldots$$

no depende del grado de transcurso de la reacción.

Veamos ejemplos numéricos.

Ejemplo VII. 1. Supongamos que la constante de la velocidad de reacción de primer orden es igual a 0,1 min^{-1}, y $\Delta t = 1$ min. En este caso el segundo término del desarrollo es igual a $\frac{1 \cdot 0{,}01}{24} \approx$ $\approx 4 \cdot 10^{-4}$, y el error relativo (según la fórmula antes escrita) constituye sólo cerca del 0,04%.

Para las reacciones más rápidas y para las porciones finitas de las curvas cinéticas (para t grandes), donde la concentración varía lentamente y los intervalos entre mediciones Δt son grandes, el error debido al cambio de dx/dt por $\Delta x/\Delta t$ será mayor, pero también relativamente pequeño.

Ejemplo VII. 2. Supongamos que se conoce la dependencia de la presión de vapor saturado respecto de la temperatura en la forma $p = p_0 e^{-\Delta H/RT}$. Hay que hallar dp/dT. De la gráfica de la función $p = p(T)$ determinamos $\Delta p/\Delta T$. ¿Se diferencia mucho el valor obtenido de dp/dT y para qué porciones de la curva la divergencia es menor? Utilizamos la fórmula (VII. 2). Puesto que

$$\frac{dp}{dT} = p_0 \frac{\Delta H}{RT^2} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

y

$$\frac{d^2p}{dT^2} = p_0 \frac{\Delta H}{RT^2} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \left[\frac{6}{T^2} - \frac{4\,\Delta H}{RT^3} + \left(\frac{\Delta H}{RT^2}\right)^2\right],$$

entonces

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{dp}{dt}\left\{1 + \frac{\Delta T^2}{24}\left[\frac{6}{T^2} - \frac{4\,\Delta H}{RT^3} + \left(\frac{\Delta H}{RT^2}\right)^2\right]\right\}.$$

Estimamos la corrección (el segundo sumando entre paréntesis). Supongamos que $T \approx 300 - 400°$ K, $\Delta H/RT = 20$ (el caso más desfavorable) y $\Delta T = 1°$. En tal caso en el corchete se obtiene

$$6 \cdot 10^{-5} - 80 \cdot 10^{-5} + 400 \cdot 10^{-5} \approx 3{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ y } 1/24 \cdot 3{,}2 \cdot 10^{-3} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}.$$

es decir, la corrección es de 0,15%. Es evidente que cuanto más alta es la temperatura, tanto menor es la corrección. Sin embargo, prácticamente es muy difícil medir la tensión de vapor a cada grado. Si $\Delta T = 10°$, la corrección ya es de 15%.

Como demuestran los ejemplos, el error debido al cambio de dy/dx por $\Delta y/\Delta x$ en las correspondientes condiciones para las funciones lisas y monótonas es pequeño. Los casos examinados son, sin embargo, idealizados. En realidad, además del cambio de dy/dx por $\Delta y/\Delta x$, existen por lo menos dos fuentes más de errores:

1) el cambio de la función real o verdadera por una cierta aproximada (en este caso dy/dx y $\Delta y/\Delta x$ en principio se pueden diferenciar poco, pero la propia derivada tomada de la función aproximada);

2) la inexactitud en la determinación de $\Delta y/\Delta x$.

Veamos como influye el cambio de la función real por la aproximada. Sólo en casos particulares es posible la estimación cuantitativa, cuando se conocen el tipo de función, que describe la dependencia dada, y mediante algún método (por ejemplo, el método de los cuadrados mínimos) están determinados los errores de los parámetros de esta función. Como ejemplo examinemos una reacción de primer orden. La dependencia de la concentración de reactivo respecto del tiempo se describe por la fórmula

$$c = c_0 e^{-kt},$$

donde c_0 es la concentración inicial. La velocidad de reacción es igual a

$$-\frac{dc}{dt} = c_0 k e^{-kt} = kc.$$

Pero, experimentalmente la función $c = c(t)$ está determinada con cierto error:

$$c^* = (c_0 \pm \Delta c_0) e^{-(k \pm \Delta k)t}.$$

Vamos a considerar que la variable independiente t se mide sin error. Hay que determinar como se distingue dc/dt de dc^*/dt. Hallamos dc^*/dt.

$$\frac{dc^*}{dt} = -(c_0 \pm \Delta c_0)(k \pm \Delta k) e^{-(k \pm \Delta k)t} \approx$$
$$\approx (-c_0 k \pm c_0 \Delta k \pm k \Delta c_0) e^{-k(k \pm \Delta k)t}.$$

Puesto que consideramos que los errores son pequeños en comparación con las mismas magnitudes, el producto $\Delta c_0 \Delta k$ se puede despreciar. Del mismo modo procederemos en adelante

$$\frac{dc^*}{dt} = (-c_0 k \pm c_0 \Delta k \pm k \Delta c_0) e^{-kt} (e^{\pm \Delta k/k})^{kt} \approx$$
$$\approx (-c_0 k \pm c_0 \Delta k \pm k \Delta c_0) e^{-kt} \left(1 \pm \frac{\Delta k}{k}\right)^{kt} \approx$$
$$\approx (-c_0 k \pm c_0 \Delta k + k \Delta c_0) e^{-kt} (1 \pm \Delta kt).$$

El error relativo de la derivada es igual a:

$$\delta_{dc/dt} = \left| \frac{\frac{dc'}{dt} - \frac{dc}{dt}}{\frac{dc}{dt}} \right| \approx \left| \frac{\pm c_0 \Delta k \pm k \Delta c_0 \pm c_0 k \Delta k t}{c_0 k} \right|.$$

Elegimos el caso más desfavorable, cuando los signos de los sumandos son iguales (véase el cap. IV). En tal caso, el error relativo límite

$$\delta_{dc/dt} = \left(\frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta c_0}{c_0} + \Delta k t \right).$$

De aquí se aprecia que el error varía a lo largo de la curva cinética, aumentando en su extremo.

Si los errores Δk y Δc_0 están determinados por el método de los cuadrados mínimos, significa que ellos están promediados a lo largo de toda la curva. Pero si el tratamiento se realiza gráficamente sin utilizar ecuación, en el caso general cada porción de la curva tendrá su error Δk y Δc_0, además, éste será máximo al comienzo de la curva cinética (puesto que de ordinario prácticamente no es posible medir con suficiente exactitud la concentración al comienzo de la curva cinética) y al final de la reacción (de acuerdo a la fórmula dada antes, aquí será también grande el tercer sumando), donde hay que medir pequeñas concentraciones (y pequeñas variaciones de la concentración). De este modo, para una estimación bastante buena del error de cambiar dy/dx por dy^*/dx hay que conocer la ecuación de la curva y el error de sus parámetros.

Por último, antes supusimos que $\Delta y/\Delta x$ se puede determinar con una exactitud ilimitada. Realmente, en el caso general esto no es cierto. Si la magnitud $\Delta y/\Delta x$ se encuentra a base de la gráfica, su error depende de la exactitud con que se puedan determinar por la gráfica las magnitudes Δy y Δx. Si ella se calcula de los datos tabulares, su exactitud depende del número de cifras exactas (verdaderas) (véase el cap. IV) de Δy y Δx. El error relativo $\Delta y/\Delta x$ es igual a

$$\delta_{\Delta y/\Delta x} = \frac{\varepsilon_{\Delta y}}{\Delta y} + \frac{\varepsilon_{\Delta x}}{\Delta x}.$$

donde a su vez, por ejemplo, $\varepsilon_{\Delta y} = \varepsilon_{y2} + \varepsilon_{y1}$; $(\Delta y = y_2 - y_1)$. De aquí se aprecia que, cuanto mayores son las magnitudes de Δy y Δx, tanto menor es el error relativo $\delta_{\frac{\Delta y}{\Delta x}}$. Sin embargo, en este caso aumenta el error debido al cambio de dy/dx por $\Delta y/\Delta x$ (véase el ejemplo VII. 2). Este error se puede estimar cuantitativamente por la fórmula (VII. 2) sólo cuando se conoce (aunque sea aproximadamente) la expresión analítica de la función $y = f(x)$. Pero como se señaló antes (véase el ejemplo VII. 1), para funciones suficientemente lisas, si la aportación de las derivadas superiores

es pequeña, el error originado por el cambio de dy/dx por $\Delta y/\Delta x$ es pequeño. Por eso, en estos casos conviene tomar los intervalos Δy y Δx bastante grandes (si es posible en un orden mayores que $\varepsilon_{\Delta y}$ y $\varepsilon_{\Delta x}$). No siempre se pueden tomar grandes ambos intervalos simultáneamente. Todo se determina por las propiedades de la propia función, la que se diferencia. Como se indicó antes, frecuentemente la magnitud que se lleva por el eje de abscisas (tiempo, temperatura), se considera convencionalmente exacta (es decir, la correspondiente magnitud de ε es igual a cero).

El valor aproximado de la derivada no es indefectible que se halle gráficamente. La gráfica aplana los datos experimentales, lo que en algunos casos puede dar lugar a una fuerte deformación de la dependencia funcional real. Por eso, generalmente se prefiere utilizar los datos experimentales tabulares para hallar $\Delta y/\Delta x$. Si el valor de $\Delta y/\Delta x$ lo referimos al medio del intervalo Δx, el esquema de cálculo se puede representar así:

$x_1 y_1$

$$\text{———}\left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}\right) \approx \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x_1 + \frac{x_2 - x_1}{2}},$$

$x_2 y_2$

$$\text{———}\left(\frac{y_3 - y_2}{x_3 - x_2}\right) \approx \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x_1 + \frac{x_3 - x_2}{2}},$$

$x_3 y_3$

$$\text{———}\left(\frac{y_4 - y_3}{x_4 - x_3}\right) \approx \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x_3 + \frac{x_4 - x_3}{2}},$$

$x_4 y_4$

etc.

Todas las obsrevaciones hechas antes son aplicables a las magnitudes $\Delta y/\Delta x$ halladas de este modo.

§ 3. Diferenciación analítica

A la dependencia tabular entre y y x obtenida por el ensayo se le puede aplicar también los métodos analíticos de diferenciación. Estos métodos son los más simples si se tienen los valores de y para los valores equidistantes de x. Sin embargo, no siempre esto se cumple. Si los intervalos Δx son distintos, se puede combinar el método analítico con el método de interpolación gráfica, es decir, construir la gráfica de y en función de x, trazar la curva (como se describió antes) y luego de esta curva hallar los valores de y, correspondientes a los valores equidistantes de x. Este método incluye un elemento subjetivo, por eso, lo mejor es (cuando se puede) desde el comienzo medir a intervalos iguales de Δx. Se pueden aplicar también los métodos analíticos de interpolación.

Existen unos cuantos métodos para hallar la derivada en los puntos dados cuando la dependencia entre y y x está presentada en forma de tabla. Aquí examinamos sólo un método elemental, pero suficientemente preciso. Este incluye también el "aplanamiento" de la curva, es decir, la consideración de los errores accidentales, que dan lugar a la dispersión de los puntos.

La hipótesis fundamental, en la que se basa el método, se reduce a que despreciamos la variación de la segunda derivada (d^2y/dx^2) en los límites de cinco puntos medidos. Esto significa que la porción de curva, comprendida entre los extremos de estos cinco puntos, la reemplazamos aproximadamente por la parábola de segundo orden:

$$y = a + bx + cx^2.$$

A los cinco puntos adjudicamos convencionalmente los valores de x respectivamente $-2h$; $-h$; 0; h; $2h$. Se busca la derivada en el punto $x = 0$, donde ella es igual a b. La distancia entre los puntos contiguos de x (paso de x) la designamos por h. Hallando el valor de la derivada en el primer punto (el tercero desde el comienzo), nos desplazamos en h hacia la derecha por el eje de abscisas, obtenemos los siguientes cinco puntos (cuatro de ellos serán comunes con el caso anterior), la nueva escala de x y hallamos la derivada del punto siguiente (donde ahora $x = 0$), etc. La escala de x para la parábola, evidentemente no debe coincidir con la escala de x para la función examinada: desplazando en un paso a la derecha, cada vez obtenemos una parábola y, para ella, una nueva escala. Para los dos primeros y los dos últimos valores de x se aplica un método especial, que se describirá al final del párrafo.

Puesto que los datos experimentales contienen un cierto error accidental más, para determinar los parámetros a, b y c utilizamos el método de los cuadrados mínimos. De acuerdo a este método hay que hallar la magnitud mínima

$$\sum_{k=-2}^{k=+2} (y - y_k)^2$$

mediante la correspondiente elección de los coeficientes a, b y c. Utilizando la ecuación de la parábola esta suma se puede escribir detalladamente. Introducimos las designaciones: y_{-2} y_{-1}, etc. que son los valores experimentales para los correspondientes (-2, -1, ..., etc.) valores de x (para simpleza admitimos que $h = 1$). En tal caso

$$\sum_{k=-2}^{k=+2} (y - y_k)^2 = (a - 2b + 4c - y_{-2})^2 + (a - b + c - y_{-1})^2 +$$
$$+ (a - y_0)^2 + (a + b + c - y_{+1})^2 \cdot + (a + 2b + 4c - y_{+2})^2.$$

Hallamos el mínimo de esta expresión según b:

$$\frac{\partial}{\partial b}\sum(y-y_k)^2=[-2(a-2b+4c-y_{-2})-(a-b+c-y_{-1})+$$
$$+(a+b+c-y_{+1})+2(a+2b+4c-y_{+2})]\,2=0.$$

De donde

$$10b=-2y_{-2}-y_{-1}+y_{+1}+2y_{+2}.$$

$$b=\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0}=\frac{-2y_{-2}-y_{-1}+y_{+1}+2y_{+2}}{10},$$

donde x corresponde a la escala de la parábola. Si ahora pasamos a la escala inicial x con el paso por x, igual a h, obtenemos la fórmula

$$f'(x)=\frac{-2f(x-2h)-f(x-h)+f(x+h)+2f(x+2h)}{10h}, \qquad \text{(VII. 3)}$$

donde $f(x)=y$. Esta es precisamente la fórmula final para la diferenciación analítica de la función, dada en forma de tabla *). Queda hallar el modo de determinar las derivadas en los dos primeros y dos últimos puntos.

En el comienzo de la curva se puede buscar la derivada por los cuatro puntos, puesto que, como regla, en la porción inicial y varía más bruscamente (por ejemplo, al medir la cinética de la reacción). El problema se resolverá del siguiente modo.

Nuevamente suponemos que $y=a+bx+cx^2$, donde $x=0$, 1, 2, 3 y $h=1$. Buscamos la suma mínima

$$\sum(y-y_k)^2.$$

La suma se puede escribir así:

$$(a-y_0)^2+(a+b+c-y_1)^2+(a+2b+4c-y_2)^2+$$
$$+(a+3b+9c-y_3)^2$$

---

*) La exactitud de los cálculos de la derivada por esta fórmula depende de la función diferenciable. Se pueden encontrar funciones "malas", para las cuales no se puede obtener en general la derivada por la fórmula (VII. 3) con una precisión satisfactoria. Al respecto son especialmente "dudosas" las funciones que varían muy fuertemente (en unos cuantos órdenes) entre los límites del intervalo que se examina $4h$. Por eso, en cada caso concreto hay que convencerse de la aplicabilidad de la fórmula (VII. 3) por un método independiente cualquiera: por ejemplo, hallar las derivadas en el punto dado por la fórmula (VII.3) al variar el paso h unas cuantas veces y establecer si la derivada tiende al límite cuando disminuye h. Si la derivada, calculada por la fórmula (VII 3), depende fuertemente de h, hay que utilizar otros métodos de diferenciación analítica más complejos, que no se examinan en este libro.

hallamos el sistema de ecuaciones normales:

$$\frac{\partial \sum (y-y_k)^2}{\partial a} = 2\,[a - y_0 + a + b + c - y_1 + a + 2b + 4c -$$

$$- y_2 + a + 3b + 9c - y_3] = 2\,[4a + 6b + 14c - y_0 - y_1 - y_2 - y_3] = 0;$$

$$\frac{\partial \sum (y-y_k)^2}{\partial b} = 2\,[a + b + c - y_1 + 2a + 4b + 8c - 2y_2 +$$

$$+ 3a + 9b + 27c - 3y_3] = 2\,[6a + 14b + 36c - y_1 - 2y_2 - 3y_3] = 0;$$

$$\frac{\partial \sum (y-y_k)^2}{\partial c} = 2\,[a + b + c - y_1 + 4a + 8b + 16c -$$

$$- 4y_2 + 9a + 27b + 81c - 9y_3] =$$

$$= 2\,[14a + 36b + 98c - y_1 - 4y_2 - 9y_3] = 0.$$

El determinante de este sistema con respecto a a, b y c es igual a

$$\begin{vmatrix} 4 & 6 & 14 \\ 6 & 14 & 36 \\ 14 & 36 & 98 \end{vmatrix} = -80.$$

Hay que determinar

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0} = b \quad \text{y} \quad \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=1} = b + 2c,$$

donde

$$b = \frac{\begin{vmatrix} 4 & 14 & (-y_0 - y_1 - y_2 - y_3) \\ 6 & 36 & (\qquad - y_1 - 2y_2 - 3y_3) \\ 14 & 98 & (\qquad - y_1 - 4y_2 - 9y_3) \end{vmatrix}}{+80} = \frac{-21y_0 + 13y_1 + 17y_2 - 9y_3}{20}$$

o para un valor arbitrario de h

$$f'(x_0) = \frac{-21f(x_0) + 13f(x_0 + h) + 17f(x_0 + 2h) - 9f(x_0 + 3h)}{20h}, \quad \text{(VII. 3a)}$$

donde x_0 es el primer valor de la abscisa. Para el coeficiente c obtenemos

$$c = \frac{\begin{vmatrix} 4 & 6 & (-y_0 - y_1 - y_2 - y_3) \\ 6 & 14 & (\qquad - y_1 - 2y_2 - 3y_3) \\ 14 & 36 & (\qquad - y_1 - 4y_2 - 9y_3) \end{vmatrix}}{-80} = \frac{-5y_0 + 5y_1 + 5y_2 - 5y_3}{-20}.$$

De donde

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=1} = \frac{-11y_0 + 3y_1 + 7y_2 + y_3}{20}.$$

Para un valor arbitrario de h

$$f'(x_0 + h) = \frac{-11f(x_0) + 3f(x_0 + h) + 7f(x_0 + 2h) + f(x_0 + 3h)}{20h}. \quad \text{(VII. 3b)}$$

En el caso de los dos puntos extremos procedemos del siguiente modo: enumeramos x comenzando del final, es decir al último punto x_n le adjudicamos el valor 0, al punto x_{n-1}, el valor 1, etc. En tal caso, las derivadas $f'(x_n) = -f'(x_0)$, $f'(x_{n-1}) = -f'(x_0+h)$ y en las fórmulas (VII. 3a) y (VII. 3b) las magnitudes $f(x_0)$, $f(x_0+h)$, $f(x_0+2h)$ y $f(x_0+3h)$ deben ser reemplazados respectivamente por $f(x_n)$, $f(x_n-h)$, $f(x_n-2h)$ y $f(x_n-3h)$.

Veamos a continuación ejemplos concretos.

Ejemplo VII. 3a. Todas las magnitudes iniciales, que entran en este cálculo son exactas. El problema consiste en comparar el valor *exacto* de la derivada con las magnitudes $\Delta y/\Delta x$ y (dy/dx)*) (la derivada está obtenida por las fórmulas (VII. 3), (VII. 3a) y (VII. 3b)). Los valores de las dos últimas magnitudes están calculados para distinta anchura del intervalo Δx (respectivamente para diferente magnitud de h). En las tablas 18 y 19 se dan los resultados del cálculo para las reacciones de primero y segundo orden respectivamente. Las magnitudes de k y c_0 se han tomado arbitrariamente para que el cálculo sea más simple. En la primera columna de ambas tablas se dan los tiempos de iguales intervalos;

Tabla 18

t	c	$v=kc$	$\frac{\Delta c}{\Delta t}$ para los intervalos			$\left(\frac{dc}{dt}\right)$*) para los valores	
			$\Delta t=1$	$\Delta t=4$	$\Delta t=8$	$h=0,5$	$h=1$
0,0	10,000	1,000	—	—	—	1,004	—
0,5	9,512	0,951	0,952	—	—	0,949	0,944
1,0	9,048	0,905	0,905	0,906	—	0,905	0,898
1,5	8,607	0,861	0,861	0,862	—	0,862	0,862
2,0	8,187	0,819	0,819	0,820	0,822	0,820	0,820
2,5	7,788	0,779	0,779	0,780	0,784	0,780	0,783
3,0	7,407	0,741	0,741	0,742	0,746	0,742	0,745
3,5	7,047	0,705	0,705	0,706	0,709	0,706	0,709
4,0	6,703	0,670	0,671	0,671	0,675	0,671	0,674
4,5	6,376	0,638	0,638	0,639	0,642	0,639	0,641
5,0	6,065	0,607	0,607	0,607	0,610	0,607	0,610
5,5	5,769	0,577	0,577	0,578	0,581	0,578	0,580
6,0	5,488	0,549	0,549	0,549	0,552	0,549	0,552
6,5	5,220	0,522	0,522	0,522	0,525	0,522	0,525
7,0	4,966	0,497	0,496	0,497	0,500	0,497	0,499
7,5	4,724	0,472	0,473	0,473	0,475	0,473	0,475
8,0	4,493	0,449	0,450	0,450	0,452	0,450	0,455
8,5	4,274	0,427	0,427	0,428	0,430	0,427	0,430
9,0	4,066	0,407	0,407	0,407	0,409	0,407	0,409
9,5	3,867	0,387	0,387	0,387	0,389	0,387	0,389
10,0	3,679	0,368	0,368	0,368	0,370	0,368	0,370

*) Las concentraciones están calculadas por la ecuación $c = c_0 e^{-kt}$ ($c_0 = 10$, $k = 0,1$).

Tabla 19 *)

t	c	$v = kc^2$	$\frac{\Delta c}{\Delta t}$ para los intervalos			$\left(\frac{dc}{dt}\right)$ *) para los valores	
			$\Delta t = 0,5$	$\Delta t = 1$	$\Delta t = 2$	$h = 0,5$	$h = 1$
0,0	10,000	1,000	—	—	—	0,992	0,969
0,5	9,524	0,907	0,909	—	—	0,910	0,881
1,0	9,091	0,826	0,828	0,833	—	0,832	0,835
1,5	8,696	0,756	0,758	0,762	—	0,761	0,763
2,0	8,333	0,694	0,696	0,699	0,714	0,699	0,711
2,5	8,000	0,640	0,641	0,644	0,657	0,644	0,654
3,0	7,692	0,592	0,593	0,595	0,606	0,595	0,603
3,5	7,407	0,549	0,549	0,551	0,561	0,551	0,558
4,0	7,143	0,510	0,510	0,512	0,521	0,512	0,518
4,5	6,897	0,476	0,476	0,477	0,485	0,477	0,483
5,0	6,667	0,444	0,445	0,446	0,452	0,446	0,451
5,5	6,452	0,416	0,417	0,418	0,423	0,418	0,422
6,0	6,250	0,391	0,391	0,392	0,397	0,392	0,396
6,5	6,061	0,367	0,368	0,369	0,373	0,369	0,372
7,0	5,882	0,346	0,347	0,347	0,351	0,347	0,350
7,5	5,714	0,326	0,326	0,328	0,331	0,328	0,330
8,0	5,556	0,309	0,309	0,309	0,312	0,309	0,311
8,5	5,405	0,292	0,293	0,293	0,296	0,293	0,295
9,0	5,263	0,277	0,277	0,278	0,280	0,278	0,280
9,5	5,128	0,263	0,263	0,263	0,266	0,263	0,265
10,0	5,000	0,250	0,250	0,250	0,253	0,250	0,252

*) Las concentraciones están calculadas por la ecuación $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$ ($c_0 = 10$, $k = 0,01$). Para comparar las reacciones de diferentes órdenes la velocidad para $t = 0$ debe ser idéntica. La reacción dada se puede comparar con la reacción de primer orden (véase la tabla 18).

en la segunda columna, las concentraciones corrientes, calculadas por las correspondientes fórmulas; en la tercera columna, los valores exactos de la derivada (velocidad de reacción), en las demás columnas se dan los valores de $\Delta c/\Delta t$ y (dc/dt)*; además, se indica la magnitud del intervalo Δt o h, que se han tomado al calcular estas magnitudes.

De ambas tablas se aprecia que incluso para grandes valores de Δt (respectivamente de h) el error debido al reemplazo de la velocidad real por una magnitud aproximada no es grande. Se aprecia también que, este error depende de la función diferenciable (para la reacción de segundo orden el error es mayor). En los siguientes párrafos nos referiremos nuevamente a las tablas 18 y 19. Sin embargo, ya se puede señalar que hasta los grados de transformación ~30—40% las curvas cinéticas de ambas reacciones son próximas, es decir, para datos experimentales no muy exactos no se puede distinguir por la porción inicial la reacción de primer orden de la reacción de segundo orden.

Ejemplo VII. 3b. Ahora veamos el tratamiento de los datos experimentales, dados en la tabla 17 y en las figuras 21, 24 y 26. En la segunda columna de la tabla 20 se dan los valores de las concentraciones corrientes, obtenidos por interpolación de la gráfica para tiempos equidistantes. La constante de la velocidad de reacción, calculada por el método de los cuadrados mínimos, es igual a $6{,}22 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}. En la tercera columna de la tabla se dan los valores de la concentración, calculados por la ecuación de primer orden para $c_0 = 2{,}33$ (para la reacción de primer orden las unidades de concentración son insignificantes). En la cuarta columna se encuentran los valores de $\Delta c/\Delta t$ para $\Delta t = 200$ s. En la quinta columna están los valores de $(dc/dt)^*$, calculados por las fórmulas (VII. 3), (VII. 3a) y (VII. 3b) para $h = 100$ s. En la sexta columna se dan los valores de la velocidad de reacción, calculados

Tabla 20

(Cinética de la descomposición del N_2O_5 en la solución de CCl_4 ($k = 6{,}22 \cdot 10^{-4} s^{-1}$, $c_0 = 2{,}33$))

t (s)	c (de la gráfica)	c (calculado por la ecuación)	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^4$ ($\Delta t = 400$ s)	$\left(\frac{dc}{dt}\right)^* \cdot 10^4$	$v = kc \cdot 10^4$ (c calculado por la ecuación)
100	2,19	2,19	1,35	1,35	1,36
200	2,05	2,06	1,30	1,33	1,28
300	1,92	1,93	1,25	1,24	1,20
400	1,81	1,82	1,15	1,14	1,13
500	1,70	1,71	1,05	1,04	1,06
600	1,59	1,60	0,98	0,98	1,00
700	1,50	1,51	0,90	0,93	0,94
800	1,41	1,42	0,85	0,87	0,88
900	1,33	1,33	0,82	0,82	0,83
1000	1,25	1,25	0,78	0,78	0,78
1100	1,17	1,18	0,75	0,75	0,73
1200	1,10	1,10	0,70	0,70	0,68
1300	1,03	1,04	0,65	0,65	0,65
1400	0,97	0,98	0,62	0,62	0,61
1500	0,91	0,92	0,58	0,58	0,57
1600	0,85	0,86	0,55	0,55	0,53
1700	0,80	0,81	0,52	0,50	0,50
1800	0,75	0,76	0,48	0,47	0,47
1900	0,70	0,71	0,45	0,45	0,44
2000	0,66	0,67	0,42	0,43	0,42
2100	0,62	0,63	0,40	0,42	0,39
2200	0,58	0,59	0,37	0,38	0,37
2300	0,54	0,56	0,35	0,35	0,35
2400	0,51	0,52	0,30	0,30	0,32
2500	0,48	0,49	0,27	0,27	0,30
2600	0,46	0,46	0,25	0,25	0,29
2700	0,43	0,43	0,23	0,23	0,27
2800	0,41	0,41	0,22	0,22	0,25
2900	0,39	0,38	0,20	0,18	0,24
3000	0,37	0,36	0,18	0,15	0,22
3100	0,36	0,34	0,15	0,10	0,21

por la ecuación cinética cuando $k = 6{,}22\cdot10^{-4}$ s^{-1} para cada valor de t. De la tabla se aprecia que la diferencia en las magnitudes de la velocidad, calculadas por distintos métodos, es pequeña, con excepción de las porciones inical y final, como era de esperar.

En la fig. 27 se ha construido por los datos de la tabla 20 la gráfica de la velocidad de reacción v en función de la concentración. Aquí se ve claramente la dispersión de los puntos al comienzo de la reacción y la desviación sistemática de la curva teó-

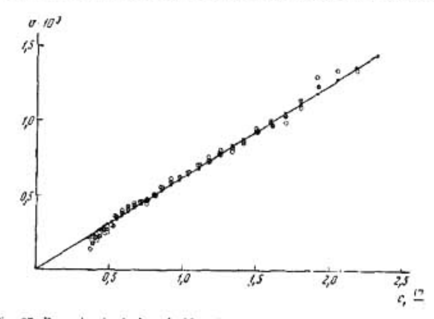


Fig. 27. Dependencia de la velocidad de reacción respecto de la concentración:
○ son resultados de la diferenciación gráfica;
⊗ son resultados de la diferenciación mediante la fórmula de interpolación (VII.3);
● son resultados, obtenidos por la fórmula $v = kc$ ($k = 6{,}22\cdot10^{-4}s^{-1}$)

rica al final. La desviación al final de la reacción está vinculada, por lo visto, con ciertos procesos secundarios, puesto que, como se aprecia de la tabla, al final de la reacción se observan desviaciones de la concentración real con respecto a los valores que ellas tendrían si la reacción continuara hasta el final por el primer orden con una misma constante de velocidad.

En la fig. 28, también por los datos de la tabla 20, se ha construido la gráfica del $\lg v$ en función del $\lg c$ para los valores de v, obtenidos de las diferencias finitas y por la fórmula (VII.3). La recta corresponde a la dependencia teórica para la reacción de primer orden (con un ángulo de inclinación de 45°). Aquí también al comienzo y al final se observa la dispersión, aunque, en lo fundamental, la reacción sigue bien el primer orden.

Por último, en la fig. 29 se muestra la rectificación en las coordenadas de las ecuaciones de primero y segundo orden. De la

figura se aprecia que en las coordenadas de la ecuación de primer orden se rectifica en toda la curva cinética, excepto la porción final (aproximadamente hasta el 85% de la transformación), mientras que en las coordenadas de la ecuación de segundo orden

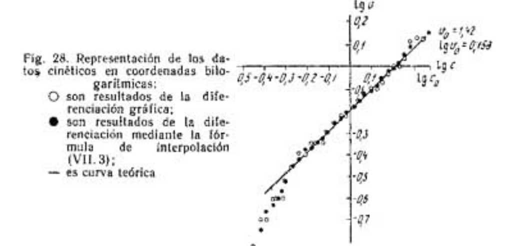


Fig. 28. Representación de los datos cinéticos en coordenadas bilogarítmicas:
○ son resultados de la diferenciación gráfica;
● son resultados de la diferenciación mediante la fórmula de interpolación (VII. 3);
— es curva teórica

se rectifica aproximadamente hasta el 50% de la transformación, es decir, hasta la mitad de la reacción (aunque se puede notar que la dependencia no es totalmente lineal). De este modo, con-

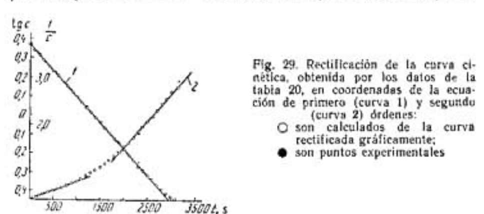


Fig. 29. Rectificación de la curva cinética, obtenida por los datos de la tabla 20, en coordenadas de la ecuación de primero (curva 1) y segundo (curva 2) órdenes:
○ son calculados de la curva rectificada gráficamente;
● son puntos experimentales

viene subrayar una vez más que, sobre el orden de la reacción se puede sacar conclusión sólo basándose en el tratamiento de una porción considerable de la curva cinética.

El ejemplo expuesto demuestra que la diferenciación gráfica y el cálculo por la fórmula de interpolación (VII. 3) dan resultados suficientemente seguros, que se pueden aplicar para el tratamiento ulterior. Es evidente que, la exactitud de estos resultados depende esencialmente de la exactitud de los datos experimen-

tales. En el ejemplo se utilizaron datos que tienen una exactitud relativamente alta para las investigaciones cinéticas.

Ejemplo VII. 4. En conclusión estimamos el error de $\Delta c/\Delta t$, vinculado con la lectura inexacta de la magnitud Δc por la gráfica (a la magnitud de t, y, por lo tanto, también la de Δt, la consideramos convencionalmente exacta). El error de la determinación de c por la gráfica es aproximadamente de 0,005 (fig. 24). En tal caso, puesto que

$$\delta_{\Delta c/\Delta t} = \frac{\varepsilon_{\Delta c}}{\Delta c} \quad \text{y} \quad \varepsilon_{\Delta c} = 0{,}005 + 0{,}005 = 0{,}01,$$

obtenemos

1) para $t = 500$ s $\Delta t = 200$ s, $\delta_{\Delta c/\Delta t} = \frac{0{,}01}{0{,}2} = 5\%$.

2) para $t = 2500$ s $\Delta t = 400$ s, $\delta_{\Delta c/\Delta t} = \frac{0{,}01}{0{,}1} = 10\%$.

Recordemos (véase el cap. IV) que por este método determinamos el error límite. En realidad, como se aprecia de la tabla 20, el error puede ser menor (el error se determina como desviación de la magnitud, calculada por diferenciación gráfica, con respecto al valor teórico para una constante dada de la velocidad).

§ 4. Fórmulas empíricas

La fórmula que describe un conjunto dado de puntos experimentales, pero cuyos parámetros en general no tienen sentido físico se llama empírica. Más aún, de ordinario esta fórmula se cumple sólo en un cierto intervalo, relativamente estrecho, de variación de una de las variables y es inaplicable fuera de este intervalo. Como ejemplo se puede exponer la representación de la dependencia de la capacidad calorífica de la temperatura en forma de serie:

$$c_p = a + bT + cT^2 + \ldots,$$

donde los coeficientes a, b, y c se eligen empíricamente, mediante el correspondiente tratamiento de los datos experimentales (por ejemplo, por el método de los cuadrados mínimos). En las tablas donde se dan los valores de estos coeficientes, de ordinario se indica la temperatura del intervalo, para el cual estos valores se cumplen. Este es un ejemplo típico de fórmula empírica.

Veamos otro ejemplo. La dependencia de la tensión de vapor de la temperatura para un intervalo de temperatura estrecho se puede representar por la fórmula

$$\lg p = A - \frac{B}{T},$$

donde los coeficientes A y B se determinan de los datos experimentales. En este caso, la fórmula empírica coincide con la fór-

mula teórica aproximada, obtenida de la ecuación de Clausius — Clapeyron

$$\lg p = -\frac{\lambda}{2{,}303RT} + C,$$

donde λ es el calor de evaporación, y C, una constante. A veces para la tensión de vapor se utilizan las fórmulas empíricas, en las que entran tres constantes, por ejemplo (ecuación de Antoine)

$$\lg p = A - \frac{B}{t + C}.$$

Generalmente las fórmulas empíricas se hallan por el método de selección. En este caso se utilizan frecuentemente los métodos gráficos, especialmente en la etapa preliminar. Algunos de estos métodos se describirán en el siguiente párrafo. Muchas veces se hace dificilísimo hallar una buena fórmula empírica. La representación de la función, que describe los datos experimentales, en forma de una serie de potencia no siempre es conveniente, puesto que no siempre la serie converge rápidamente.

Frecuentemente al elegir una fórmula empírica se puede partir de la suposición de que el conjunto de datos experimentales tenidos se describe por una de las fórmulas teóricas conocidas o fórmula próxima a la teórica. Por ejemplo, al examinar la cinética de una reacción cualquiera, si la curva cinética (es decir, la función $c = c(t)$ ó $x = x(t)$) no tiene puntos de inflexión, se puede suponer que la velocidad de reacción obedece a la ecuación elemental

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n,$$

donde n es el orden aparente de la reacción o, en el caso general, simplemente un parámetro empírico. De este modo, el problema se reduce a determinar los parámetros k y n. La fórmula expuesta se puede considerar como teórica y como empírica si se logra por un método suplementario cualquiera (por ejemplo, mediante la consideración de mecanismo supuesto de la reacción) fundamentar el valor empírico dado del número n. Especialmente esto concierne al caso en que n toma valores fraccionarios. De esta manera, no siempre existe un límite preciso entre las fórmulas empíricas y las teóricas.

Se puede dar otro ejemplo. Muchas isotermas de adsorción de gases y vapores en adsorbentes sólidos se describen (por lo menos en un intervalo considerable de presiones) por la ecuación de Langmiur

$$a = \frac{kbp}{1 + bp},$$

donde a es la cantidad de sustancia adsorbida, p es la presión de equilibrio del vapor, b es el coeficiente de adsorción y k, una constante.

Debido a su simpleza esta ecuación se utiliza frecuentemente al considerar la cinética de las reacciones heterogéneas catálicas; además, en muchos casos da lugar a la concordancia con los datos experimentales. La ecuación de Langmiur se deduce rigurosamente, basándose en hipótesis completamente determinadas: la superficie del adsorbente es energéticamente homogénea, la adsorción se produce sólo en la monocapa, no existe la interacción entre las moléculas adsorbidas. Sin embargo, en una serie de casos resulta que el calor diferencial de la adsorción no permanece constante (como tendría que ocurrir si la superficie fuese homogénea) con el crecimiento de la cantidad de materia adsorbida, sino que decrece, lo que atestigua la heterogeneidad de la superficie. Al mismo tiempo, la ecuación de Langmiur puede describir bien la isoterma de adsorción. Es evidente que, en estos casos, ella no es más que una ecuación empírica. Por lo tanto, incluso cuando la ecuación está deducida teóricamente, hay que examinar suplementariamente si su aplicación no es puramente formal.

Conviene examinar los métodos de selección y verificación de las fórmulas sin dividir éstas en teóricas y empíricas, puesto que en la mayoría de los casos estos métodos serán generales.

§ 5. Selección de fórmulas y verificacion de su aplicabilidad

Los métodos de selección de las fórmulas más convenientes y rápidos para describir los datos experimentales son los métodos gráficos. El primer paso es la construcción de la gráfica. Ya de la gráfica se puede hacer una serie de deducciones preliminares, pero muy útiles: si la curva es monótona o contiene máximos, mínimos o puntos de inflexión, si hay puntos dudosos fuertemente decrecientes, que convienen suprimir antes de seguir el tratamiento, si concuerda el carácter de la curva con la dependencia teórica esperada, etc.

A continuación se puede buscar la fórmula empírica o verificar las fórmulas teóricas. Como regla, esto se efectúa por selección de las correspondientes coordenadas, en las que la dependencia dada se hace lineal (aunque sea en una cierta porción). Este es un método general, el más difundido, aunque no siempre suficientemente perceptible (véase el ejemplo VII.4, comparación de las reacciones de primer y segundo orden). Es evidente que la rectificación de la dependencia experimental en algunas coordenadas da simultáneamente la fórmula empírica y permite determinar los parámetros de esta fórmula. Veamos los siguientes ejemplos.

Ejemplo VII.5. Supongamos que medimos la tensión de vapor a diferentes temperaturas y obtuvimos la tabla: $p_i - t_i$(°C). Con razón se puede suponer que estos datos se describen aproximadamente por una fórmula del tipo:

$$\lg p = -\frac{B}{T} + A.$$

Para que la gráfica sea lineal tomamos el sistema de coordenadas $\lg p - 1/T$, donde T es la temperatura absoluta. En efecto, si los datos son suficientemente exactos y el intervalo de temperatura es estrecho, se obtiene la dependencia lineal. En realidad ella no es completamente lineal incluso en un intervalo estrecho de temperaturas, pero el método es insuficientemente perceptible para revelar una suave pendiente.

Si el intervalo de temperatura es ancho, se manifiesta la pendiente, es decir, la fórmula tiene una aplicabilidad limitada (lo que se deduce también de la teoría). De la gráfica se puede hallar fácilmente los valores de A y B; B es la tangente del ángulo de inclinación de la recta al eje $1/T$, y A es el segmento intersectado en el eje de ordenadas (este segmento se determina fácilmente de la semejanza de triángulos, puesto que es inconveniente construir la gráfica hasta cortarse con el eje de ordenadas para $1/T = 0$, dado que en este caso la "parte útil" de la gráfica ocuparía una porción infinitamente pequeña).

Ejemplo VII. 6. Supongamos que se ha obtenido la curva cinética $c = c(t)$. Consideramos que la ecuación de la velocidad de reacción se puede escribir en la forma

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n.$$

Hay que verificar si esto es correcto, es decir, si se puede hallar tales constantes k y n, para las cuales esta ecuación describa los datos experimentales. Existen dos métodos: el integral o método de selección, y el diferencial.

El método integral consiste en que la ecuación se integra para los valores de n iguales a 1; 2; 3; 1/2; 3/2, etc. y cada una de las fórmulas obtenidas se verifica si es aplicable. Por ejemplo, cuando $n = 1$, obtenemos

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c}{c_0},$$

donde c_0 es la concentración inicial. Si por el eje de ordenadas se lleva el $\lg c$ y, por el de abscisas, el valor de t, en el caso de aplicabilidad de la fórmula tenemos que obtener una dependencia lineal. Si la dependencia se obtiene no lineal, significa que $n \neq 1$. Entonces suponemos que $n = 2$. En este caso

$$kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}.$$

Si por el eje de ordenadas se lleva $1/c$ y por el eje de abscisas t, en la gráfica se debe obtener una recta. Si no se obtiene la recta, significa que $n \neq 2$, etc. Como se señaló en el § 3 la porción inicial de la curva cinética no permite determinar unívocamente el orden de la reacción. Por eso, con tales cálculos hay que utilizar un intervalo de concentraciones lo más amplio posible. Además, los datos cinéticos generalmente son poco precisos. De este modo, para

un juicio terminante sobre el orden de la reacción se puede necesitar una verificación minuciosa adicional.

El método diferencial es sencillo y con un trabajo prolijo no es menos preciso. De la gráfica $c = c(t)$ hallamos por diferenciación gráfica (por ejemplo, por el método de los segmentos finitos) los valores de $(-\Delta c/\Delta t) \approx v$, que es la velocidad de reacción para distintos valores de t (y, respectivamente, de c). De la ecuación

$$-\frac{dc}{dt} = v = kc^n$$

por logaritmación hallamos

$$\lg v = \lg k + n \lg c.$$

En la gráfica llevamos por el eje de ordenadas $\lg v$, y por el eje de abscisas $\lg c$. Si la ecuación elemental para la velocidad de reacción es aplicable, debe obtenerse la recta (véase la fig. 30 en la pág. 163). Los parametros k y n se hallan directamente de la gráfica.

Aquí cabe hacer la siguiente observación. Hay muchos casos cuando por uno o ambos ejes se llevan los logaritmos de ciertas magnitudes. En este caso se recomienda utilizar respectivamente papel semilogarítmico o logarítmico. Este papel tiene rayada una red irregular, por uno o dos ejes de la cual está marcada la escala logarítmica y designadas las cifras, a cuyos logaritmos corresponden las divisiones dadas. Mediante este papel se puede determinar rápidamente si la curva dada se rectifica en coordenadas semilogarítmicas o logarítmicas, pero no conviene utilizarlo para una determinación precisa de los parámetros de la fórmula empírica o teórica, puesto que se puede equivocar fácilmente en escala y, además, no se puede determinar con bastante precisión la longitud de los segmentos. (Para determinar, por ejemplo, la tangente del ángulo de inclinación de una recta, ya no se pueden utilizar las escalas, sino hay que medir la longitud de los segmentos con una regla y hallar la relación. Además, en el caso del papel logarítmico las escalas por ambos ejes son automáticamente concordantes gracias a la logaritmación).

Por eso, después de establecer que la curva se rectifica en coordenadas logarítmicas, hay que trazar esta recta en papel milimetrado, llevando por los ejes los logaritmos, de las magnitudes y luego determinar, para esta recta, los parámetros de la ecuación. Pero, para una determinación definitiva y más prolija de los parámetros de la ecuación empírica y sus errores en todos los casos hay que utilizar el método de los cuadrados mínimos.

Ejemplo VII. 7. *Verificación de la aplicabilidad de la ecuación de Langmiur.* Para rectificar la fórmula de Langmiur se la representa en una de las dos formas:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{kbp} + \frac{1}{k}$$

o bien

$$\frac{p}{a}=\frac{1}{kb}+\frac{p}{k}.$$

En el primer caso por los ejes de coordenadas se llevan $1/a$ y $1/p$, y en el segundo caso p/a y p. Como ya se dijo, la obtención de la dependencia lineal en estas coordenadas no significa que el empleo de la fórmula de Langmiur se justifica teóricamente.

El método analítico, casi universal, de selección de la fórmula empírica se reduce a representar la dependencia observada en el ensayo por un polinomio de cierto grado (dependiente de la exactitud requerida de las magnitudes que se calculan) con la determinación ulterior de las constantes (por ejemplo, por el método de los cuadrados mínimos). Como se recordó, las series exponenciales de ordinario no convergen con suficiente rapidez y se hace necesario tomar un gran número de términos. El uso de este método no presenta dificultades de principios, sin embargo, tiene un inconveniente importante más, consistente en que los coeficientes del polinomio, como regla, no tienen un sentido claramente físico o son magnitudes complejas.

Como ejemplo se puede dar la ecuación de estado de un gas real en forma virial. Los coeficientes viriales (coeficientes del desarrollo de la magnitud $p\bar{v}/RT$ en potencias de $1/\bar{v}$) según la teoría estadística molecular se expresan de un modo complejo por el potencial de la interacción intermolecular, y prácticamente también dependen de qué término se interrumpe la serie (que en principio debe ser infinita; sólo un cierto sentido teórico se puede dar a los coeficientes de la serie infinita, con la cual, en realidad, no es posible realizar cálculos concretos).

Las fórmulas empíricas se utilizan no sólo para la representación analítica de los datos experimentales y para verificar las hipótesis teóricas. Ellas pueden servir también para obtener una cierta información nueva, que no se puede sacar directamente de los propios datos experimentales, por ejemplo, para determinar las magnitudes que, en principio, no se pueden medir en el ensayo, pero que tienen un gran valor teórico y práctico. Examinemos este caso en el ejemplo de extrapolación lineal gráfica

§ 6. Extrapolación gráfica

Se llama extrapolación a la propagación de la dependencia funcional, hallada para una cierta región limitada de valores del argumento, fuera de esta región. Como se demostrará más adelante, mediante la extrapolación se pueden obtener tales datos que, en principio, no es posible conseguir por medición directa.

Desde el punto de vista físico la extrapolación, dicho estrictamente, no es una operación completamente lícita, puesto que su-

ponemos que la dependencia funcional dada se conserva fuera de los límites del intervalo estudiado, aunque para tal suposición a veces no existen suficientes bases. La única base puede ser la seguridad de que la naturaleza física del fenómeno no varía. En otras palabras, la extrapolación consiste en contestar a la pregunta: ¿que sucedería si la dependencia hallada se conservase también fuera de los límites de la región estudiada? En este caso, en la extrapolación se incluye frecuentemente la transición límite. Prácticamente, la extrapolación es muy útil en muchos casos, e incluso es el único método de obtención de los datos necesarios. Veamos algunos ejemplos.

Ejemplo VII. 8. *Velocidad inicial de reacción.* La mayoría de las reacciones químicas se producen en varias etapas, y su cinética está complicada por distintas influencias ajenas, en particular, por influencia de los productos de reacción. En especial, esto se refiere a las reacciones catálicas heterogéneas, donde el mismo catalizador puede variar durante el proceso. Por eso, la característica, más libre de complicaciones, de la reacción, que refleja su cinética real, es la velocidad de reacción cuando $t = 0$, o la llamada velocidad inicial. Evidentemente no es posible determinarla experimentalmente. Como regla, incluso los valores de $\Delta c/\Delta t$ próximos a ella, para t pequeños, se determinan con exactitud muy pequeña (véase el ejemplo VII. 3) debido a dificultades puramente técnicas. Además, la diferenciación gráfica en la parte inicial de la curva, también, da lugar a grandes errores (véase el ejemplo VII. 3).

Sin embargo, en muchos casos la velocidad inicial se puede determinar por extrapolación. El caso de extrapolación óptima más exacta (y gráficamente, el único posible) es la extrapolación lineal, cuando la dependencia funcional en determinadas coordenadas se expresa por una recta, aunque sea en una cierta porción en el límite con la región en la que se realiza la extrapolación.

Supongamos que en un cierto intervalo de concentraciones, proximo al comienzo de la reacción, se cumple (aunque sea formalmente) la ecuación

$$-\frac{dc}{dt} = v = kc^n.$$

En este caso, los puntos experimentales, como se demostró en el párrafo anterior, se encuentran sobre la recta de coordenadas $\lg v - \lg c$. Si se supone que la dependencia lineal se conserva hasta el comienzo de la reacción (y la concentración inicial c_0), se puede continuar la recta hasta el punto correspondiente a la concentración inicial y al tiempo $t = 0$. A este punto corresponde la ordenada de $\lg v_0$, de donde se puede hallar la velocidad inicial v_0. Este es un caso elemental de extrapolación lineal. (Es evidente que si se conoce exactamente la ecuación de la velocidad de reacción, no es necesaria tal extrapolación).

Cuando en las coordenadas indicadas no existe una dependencia lineal, se puede utilizar la extrapolación analítica. Para ello representamos la concentración como una función del tiempo en forma de una serie exponencial

$$c(t) = A + Bt + Ct^2.$$

En muchos casos es suficiente limitarse a tres términos. Los coeficientes A, B y C se hallan por el método de los promedios o por el método de cuadrados mínimos según la porción inicial de la curva cinética experimental. La velocidad inicial se determina como

$$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = -(B + 2Ct)_{t=0} = -B.$$

Cabe hacer notar que para determinar la velocidad inicial no es indispensable conocer la concentración inicial.

Aquí es oportuno decir algunas palabras sobre el método de los promedios. Con respecto al cálculo éste es más sencillo que el método de los cuadrados mínimos, y consiste en lo siguiente. Supongamos que la dependencia teórica de la magnitud y respecto de la magnitud x se da, por ejemplo, por la ecuación

$$y = A + Bx + Cx^2.$$

Los coeficientes A, B y C son desconocidos y hay que determinarlos. Se han obtenido experimentalmente los valores de x_i y, de acuerdo a ellos, los valores de y_i. Si estos valores fuesen exactos, entonces $y_i - A - Bx_i - Cx_i^2 = 0$. Pero las magnitudes x_i e y_i contienen errores. Por eso, $y_i - A - Bx_i - Cx_i^2 = \delta_i$. El postulado del método de los promedios consiste en que para un número suficientemente grande de mediciones $\sum \delta_i \approx 0$ (es decir, los errores son accidentales y se compensan). De este modo, se obtiene la ecuación

$$\sum_{i=1}^{n} y_i - nA - B\sum_{i=1}^{n} x_i - C\sum_{i=1}^{k} x_i^2 = 0,$$

donde n es la cantidad general de puntos experimentales. Para un número bastante grande de datos experimentales esta ecuación se puede descomponer en un sistema de tres ecuaciones (resolviendo el cual hallamos las constantes A, B y C):

$$\sum_{i=1}^{m_1} y_i - m_1 A - B\sum_{i=1}^{m_1} x_i - C\sum_{i=1}^{m_1} x_i^2 = 0,$$

$$\sum_{i=m_1+1}^{m_2} y_i - (m_2 - m_1)A - B\sum_{i=m_1+1}^{m_2} x_i - C\sum_{i=m_1+1}^{m_2} x_i^2 = 0,$$

$$\sum_{i=m_2+1}^{n} y_i - (n - m_2)A - B\sum_{i=m_2+1}^{n} x_i - C\sum_{i=m_2+1}^{n} x_i^2 = 0,$$

donde $m_1 + (m_2 - m_1) + (n - m_2) = n$ y $m_1 \approx (m_2 - m_1) \approx \approx (n - m_2)$, y estos números deben ser en lo posible suficientemente grandes, para que se cumpla el postulado del metódo de los promedios. El agrupamiento de los datos en un sistema de ecuaciones es en general arbitrario, pero lo mejor es realizarlo de manera que cada ecuación contenga puntos correspondientes a distintas porciones de la curva.

Ejemplo VII. 9. *Determinación del potencial electródico normal.* La ecuación de Nernst para el potencial electródico se escribe en la forma

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a.$$

La actividad a está vinculada con la concentración por la fórmula

$$a = \gamma m,$$

donde γ es el coeficiente de actividad, y m es la molalidad de la solución. En el caso general, cuando el coeficiente de actividad y el potencial electródico normal E_0 son desconocidos, no se puede calcular por esta ecuación. El coeficiente de actividad γ depende de la concentración, pero E_0 es una constante que caracteriza al sistema dado (por ejemplo, el metal y su ión en la solución). Las magnitudes m y E se determinan experimentalmente. Mediante la extrapolación lineal gráfica se puede determinar E_0 a base de una serie de mediciones de E, para distintos valores de m, cuando la magnitud γ permanece incógnita. Se opera del siguiente modo. La ecuación de Nernst se puede escribir en la forma:

$$E - \frac{RT}{nF} \ln m = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma,$$

donde el primer miembro se calcula a base de los datos experimentales, en tanto que el segundo miembro es una cierta función (desconocida) de m. Se construye la gráfica: por el eje de ordenada se lleva la magnitud de $E - \frac{RT}{nF} \ln m$, y por el eje de abscisas $\sqrt{m}$. Como regla, en estas coordenadas se obtiene una dependencia lineal para valores suficientemente pequeños de m. Se extrapola esta recta hasta cortarse con el eje de ordenadas. Evidentemente, al punto de intersección corresponde la concentración $m = 0$. Por definición de la actividad, para $m = 0$, $\gamma = 1$ y $\frac{RT}{nF} \ln \gamma = 0$. De tal modo, en este punto $E - \frac{RT}{nF} \ln m = E_0$. La magnitud de $E - \frac{RT}{nF} \ln m$, para $m \to 0$, es una indeterminación, es decir, la diferencia de magnitudes infinitamente grandes. Esta diferencia tiende a un límite finito, lo que puede ser no del todo matemático, pero tiene fundamento físico.

Cabe hacer notar que todos los métodos de determinación de los coeficientes de actividad, sin excepción, incluyen la etapa donde se

realiza la extrapolación a la concentración nula para determinar la constante incógnita. Para que la extrapolación sea lineal siempre se trata de elegir tales coordenadas, para las cuales, por lo menos la porción de la curva correspondiente a las pequeñas concentraciones sea una recta.

Ejemplo VII. 10. *Determinación de las propiedades de los gases ideales.* Se llama gas ideal al estado límite de un gas real, cuando la presión o la concentración de este último tiende a cero. Por eso, sobre sus propiedades se puede juzgar por las propiedades del gas real rarificado. Pero, dicho con rigor, a las propiedades reales del gas ideal corresponderá un cierto estado prácticamente inalcanzable del gas real cuando $p = 0$. Sin embargo, este estado se puede determinar por extrapolación de las propiedades de los gases reales a la presión cero.

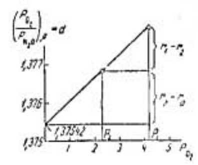


Fig. 30. Extrapolación gráfica para determinar el peso molecular del nitrógeno

En una de las propiedades de los gases ideales se basa la determinación del peso molecular de un gas por el peso molecular de otro gas. Esta propiedad se puede formular así:

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)_\rho = \frac{M_2}{M_1},$$

donde $(p_1/p_2)_\rho$ es la relación de las presiones de dos gases para igual densidad ρ. La correlación se obtiene directamente de la ecuación de estado del gas ideal. Veamos la determinación del peso molecular del nitrógeno por el peso molecular conocido del oxígeno ($M_{O_2} = 32{,}000$). Se determinaron experimentalmente las presiones del oxígeno p_{O_2} y del protóxido de nitrógeno p_{N_2O}, para las cuales estos gases tienen densidades iguales. Si ambos gases fuesen ideales, la relación $(p_{O_2}/p_{N_2O})_\rho = d$ para diferentes p_{O_2} sería igual. En realidad esta relación varía al modificarse p_{O_2} (véase la fig. 30).

Para el cálculo del peso molecular hay que tomar el valor de $d = r_0$, correspondiente a $p_{O_2} = 0$, es decir, al estado ideal de los gases, puesto que sólo en este caso la relación de las presiones para igual densidad es inversamente proporcional a la relación de los pesos moleculares. El valor de r_0 se determina por extrapolación. En la fig. 30 se muestra la extrapolación gráfica.

A ella corresponde la extrapolación analítica por la fórmula que se obtiene de la semejanza de triángulos:

$$\frac{p_{1O_2} - p_{2O_2}}{p_{2O_2} - p_{0O_2}} = \frac{r_1 - r_2}{r_2 - r_0},$$

donde $p_{0O_2} = 0$. De aquí se puede determinar r_0. Y, puesto que $r_0 = M_{N_2O}/M_{O_2}$,

$$M_{N_2O} = r_0 M_{O_2} \quad \text{y} \quad M_{N_2} = M_{N_2O} - \frac{1}{2} M_{O_2}.$$

En el caso dado la extrapolación se realizó por dos puntos. Es evidente que cuanto más puntos tanto más exacto es el valor extrapolado. La extrapolación por un gran número de puntos se puede realizar tanto gráficamente como analíticamente (por el método de los cuadrados mínimos o por el método de los promedios).

§ 7. Métodos de integración numérica

Existe una serie de métodos de integración numérica simples, aunque no muy precisos. Puesto que la integral es igual a la superficie, se puede, por ejemplo, contar las celdillas bajo la curva trazada en papel milimetrado. Conociendo el valor numérico de la unidad de superficie (por ejemplo, de una celdilla) se puede hallar el valor aproximado de la integral.

A veces se recurre a la ponderación, es decir, se recorta la superficie buscada de un papel grueso (opaco) homogéneo y se pesa en balanzas analíticas. Sabiendo el peso del papel de la superficie conocida, se puede calcular la integral. Es evidente que cuanto mayor son las superficies que se pesan tanto más precisa es la determinación de la integral. Este método es sensible a las oscilaciones de la humedad del aire.

Por último, existen aparatos integradores especiales, es decir, planímetros. Para determinar la superficie hay que llevar el aparato por el contorno que limita la superficie. La exactitud depende principalmente de las dimensiones de la gráfica y la complejidad (sinusoidad) del contorno.

En muchos casos el problema de integración se simplifica considerablemente si se logra hallar una fórmula empírica para la dependencia funcional dada. En tal caso, si la fórmula es suficientemente simple, se puede integrar analíticamente. La advertencia hecha para la diferenciación de las funciones empíricas (véase el § 2 de este capítulo), por lo visto, corresponde en un grado considerablemente menor a su integración.

En todos los casos que sea posible se recomienda utilizar los métodos de integración numérica. Al igual que en la diferenciación, estos métodos son los más cómodos si se conocen los valo-

res de la función subintegral para valores equidistantes del argumento. Por eso, frecuentemente la integración numérica hay que combinarla con la interpolación gráfica (o analítica), es decir, hallar los valores de la función en los puntos equidistantes necesarios de la gráfica, puesto que no siempre se puede organizar el experimento de manera que se pueda determinar la magnitud que nos interesa en los puntos dados previamente.

Lo esencial de los métodos de integración numérica es que reemplazamos aproximadamente los sectores sucesivos individuales del área ubicados bajo la curva, que representa la función que se integra (incógnita), por las correspondientes áreas de

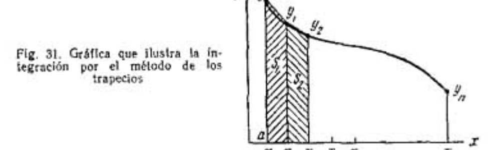


Fig. 31. Gráfica que ilustra la integración por el método de los trapecios

debajo de las curvas, cuyas ecuaciones se conocen y por el conjunto de las cuales sustituimos una curva real. Veamos dos fórmulas elementales.

Fórmula de los trapecios. La curva que limita el área buscada se sustituye por una línea quebrada trazada por los puntos cuyas ordenadas se conocen (fig. 31). Si a las ordenadas corresponden abscisas equidistantes y si h es el paso por el eje de abscisas, el área de la banda de x_i hasta $x_i + h$ (limitada en la parte superior por la recta, y no por la curva), es decir, el área del trapecio es igual a $\frac{y(x_i+h)-y(x_i)}{2}=\frac{y_{i+1}-y_i}{2}$.

El área debajo de la curva desde x_0 hasta x_n se obtiene por la suma de las áreas de n trapecios. La fórmula del trapecio tiene la forma:

$$\int_a^b f(x)\,dx \approx h\left(\frac{1}{2}\,y_0+y_1+y_2+\ \ldots\ +y_{n-1}+\frac{1}{2}\,y_n\right).$$

En esencia la búsqueda de la integral se reduce simplemente a la suma de las ordenadas. La exactitud de la fórmula de los trapecios depende esencialmente del tipo de función subintegral y del número de ordenadas sumados. Para las funciones periódicas que varían con rapidez, la fórmula prácticamente es inaplicable. Por

otro lado, al integrar sólo funciones convexas (o sólo cóncavas) se aculuman errores de un mismo signo. Pero si no se necesita una gran exactitud, el método de los trapecios permite estimar rápidamente la magnitud de la integral.

Fórmula de Simpson. En este caso, cada arco de la curva integrada, que pasa por tres ordenadas contiguas se sustituye por un arco de la parábola

$$y = a + bx + cx^2.$$

Por los tres valores de las ordenadas se pueden determinar las tres constantes que entran en la ecuación. Para el cálculo el área buscada bajo la curva se divide por las ordenadas en bandas (fig. 32); además, el número de ordenadas, incluyendo la inicial

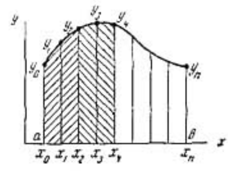


Fig. 32. Gráfica que ilustra la integración por el método de Simpson

y la final (desde luego, las ordenadas son equidistantes) debe ser impar. A continuación utilizamos el método de la banda móvil, semejante al que se utilizó en la diferenciación analítica (véase el § 3 de este capítulo). Hay que determinar los coeficientes a, b y c por tres valores de y para tres valores de x. Suponemos que en los puntos $x = 0$, $x = 1$ y $x = 2$ los valores de la función real (desconocida) y los valores de y para la parábola coinciden. La escala de x se ha tomado, como antes, convencionalmente, el paso de x, designado por h, se toma para simpleza igual a la unidad. El valor aproximado de la integral buscada para el intervalo $0 \leqslant x \leqslant 2$ es igual a

$$I \approx \int_0^2 y\,dx = ax + \frac{1}{2}bx^2 + \frac{1}{3}cx^3\Big|_0^2 = 2a + 2b + \frac{8}{3}c.$$

Supongamos que los valores conocidos de la función real en los puntos de $x = 0$, 1 y 2 son iguales respectivamente a y_0, y_1 e y_2. En tal caso,

$$y_0 = a,\ y_1 = a + b + c = y_0 + b + c,\ y_2 = $$
$$= a + 2b + 4c = y_0 + 2b + 4c.$$

Resolviendo las dos últimas ecuaciones con respecto a b y c, obtenemos

$$b=\frac{4y_1-3y_0-y_2}{2};\quad c=\frac{y_2-2y_1+y_0}{2}.$$

De este modo

$$\int_0^2 y\,dx=\frac{1}{3}y_0+\frac{4}{3}y_1+\frac{1}{3}y_2.$$

Dividiendo toda la región de integración en bandas pares (es evidente, la ordenada final de la región anterior, correspondiente a $x=2$, es igual a la primera ordenada de la siguiente región para $x=0$) y, luego, sumando las integrales de las regiones individuales, obtenemos

$$\int_a^b f(x)\,dx\approx\frac{1}{3}y_0+\frac{4}{3}y_1+\frac{1}{3}y_2+\frac{1}{3}y_2+$$

$$+\frac{4}{3}y_3+\frac{1}{3}y_4+\frac{1}{3}y_4+\frac{4}{3}y_5+\frac{1}{3}y_6+\ \dots$$

$$\dots=\frac{1}{3}y_0+\frac{2}{3}(y_2+y_4+\ \dots\ +y_{2n-2})+$$

$$+\frac{1}{3}y_{2n}+\frac{4}{3}(y_1+y_3+\ \dots\ +y_{2n-1}),$$

donde n es el número de bandas dobles. Esta es precisamente la fórmula de Simpson, la que para cualquier paso h se escribe de ordinario en la forma

$$\int_a^b f(x)\,dx\approx\frac{2}{3}h\left[\frac{1}{2}y_0+y_2+y_4+\ \dots\ +\frac{1}{2}y_{2n}+\right.$$

$$\left.+2(y_1+y_3+\ \dots\ +y_{2n-1})\right].$$

La característica para esta fórmula es que las ordenadas se descomponen en dos grupos, de subíndices pares e impares. La fórmula de Simpson es más exacta que la fórmula de los trapecios; su exactitud, naturalmente, también depende del tipo de función a integrar y del paso h.

La elección de uno u otro método se determina por la calidad de datos iniciales, por el tipo de función y la exactitud que hay que alcanzar en el cálculo.

§ 8. Resolución gráfica de las ecuaciones y método de aproximaciones sucesivas

En algunos problemas de equilibrio químico hay que hallar las raíces de las ecuaciones de tercer grado y más. Al resolver tales ecuaciones conviene utilizar los métodos gráficos que permiten

determinar rápidamente el valor aproximado de la raíz. Si se necesita una exactitud mayor, la raíz obtenida por este método se puede tomar como primera aproximación, y por el método de aproximaciones sucesivas, hallar su valor con cualquier exactitud requerida. Veamos algunos ejemplos.

Ejemplo VII. 11. Se sabe que para la reacción

$$CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2}\, O_2$$

para $T = 3000°$ y $P = 1$ atm $K_P = 0{,}27$ atm$^{-1/2}$. Hay que hallar α, el grado de disociación del CO_2.

La fórmula

$$K_P = \frac{\dfrac{\alpha}{1+\dfrac{\alpha}{2}}P\left(\dfrac{\dfrac{\alpha}{2}}{1+\dfrac{\alpha}{2}}P\right)^{1/2}}{\dfrac{1-\alpha}{1+\dfrac{\alpha}{2}}P} = P^{1/2}\frac{\alpha\left(\dfrac{\alpha}{2}\right)^{1/2}}{\left(1+\dfrac{\alpha}{2}\right)^{1/2}(1-\alpha)} = 0{,}27,$$

donde $P = 1$ atm, conviene elevarla al cuadrado:

$$\frac{\alpha^2\left(\dfrac{\alpha}{2}\right)}{\left(1+\dfrac{\alpha}{2}\right)(1-\alpha)} = 0{,}073, \quad \text{ó} \quad \frac{\alpha^3}{\left(1+\dfrac{\alpha}{2}\right)(1-\alpha)^2} = f(\alpha) = 0{,}146.$$

El método gráfico de resolución se reduce a sustituir en la ecuación varios valores de prueba de α de modo que el valor real

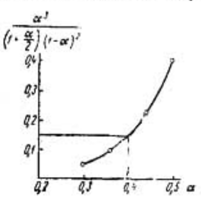


Fig. 33. Determinación gráfica de la raíz de la ecuación

se encuentre entre ellos (al respecto se puede juzgar del siguiente modo: por ejemplo, en el caso dado algunos de los valores tomados de α deben dar una magnitud fraccionaria, mayor que 0,146, y otra, menor). A continuación en la gráfica, por el eje de ordenadas se llevan los valores de $f(\alpha)$, y por el eje de abscisas, los valores de α, se marcan los puntos calculados y se traza la curva (fig. 33). El valor buscado de la raíz se halla en la intersección de

la curva obtenida con la recta horizontal, correspondiente a la ecuación $f(\alpha) = \text{const}$ (donde const es el número al que se iguala la ecuación inicial, en el ejemplo dado 0,146). Para el ejemplo estudiado se han obtenido los siguientes números:

$$\alpha = 0{,}3, \qquad f(\alpha) = 0{,}048,$$
$$\alpha = 0{,}36, \qquad f(\alpha) = 0{,}096,$$
$$\alpha = 0{,}44, \qquad f(\alpha) = 0{,}221,$$
$$\alpha = 0{,}5, \qquad f(\alpha) = 0{,}400.$$

Por estos datos se ha construido la curva de la fig. 33. Es evidente que la raíz buscada es muy próxima a 0,4.

Si la raíz hay que determinarla con gran exactitud, se debe utilizar el método de aproximaciones sucesivas. Para ello, la ecuación inicial se escribe en tal forma que la magnitud incógnita α esté tanto en el primer miembro como en el segundo. Evidentemente, existen muchas variantes de escritura, por ejemplo

$$\frac{\alpha^3}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} = 0{,}146\,(1-\alpha)^2, \quad \text{ó} \quad \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2} = 0{,}146\left(1+\frac{\alpha}{2}\right), \text{ etc.}$$

No todas las variantes pueden ser utilizadas para las aproximaciones sucesivas, sin embargo aquí no veremos la argumentación de una elección correcta. Sólo se puede recomendar, donde sea posible, utilizar raíces de los grados correspondientes. Así, en nuestro ejemplo, como ecuación para las aproximaciones sucesivas se puede tomar la siguiente

$$\alpha = \sqrt[3]{0{,}146\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)(1-\alpha)^2}.$$

A continuación tomamos un valor arbitrario cualquiera de α (por ejemplo, 0,36, el que se llama aproximación nula). Y lo sustituimos en el segundo miembro. En tal caso, en el primer miembro se obtiene la primera aproximación $\alpha_1 = 0{,}41$. Seguidamente α_1 lo sustituimos nuevamente en el segundo miembro y obtenemos la segunda aproximación: $\alpha_2 = 0{,}395$, etc. En nuestro ejemplo $\alpha_3 = 0{,}40$ y $\alpha_4 = 0{,}399$. El penúltimo valor con la exactitud de hasta 0,001 coincide con el siguiente, y con tal exactitud se lo puede considerar como el valor buscado de α. Del ejemplo se aprecia que si como aproximación nula hubieramos utilizado la magnitud 0,40, obtenida por método gráfico, inmediatamente después del primer paso tendríamos α con un alto grado de exactitud.-

En el ejemplo examinado las magnitudes de α, obtenidas en diferentes aproximaciones, oscilan alrededor del valor real. En muchos casos las magnitudes aproximadas sucesivas tienden al valor exacto (de ordinario muy rápidamente) por un lado.

Veamos otro ejemplo de aplicación del método de aproximaciones sucesivas para hallar las raíces de la ecuación.

Ejemplo VII. 12. Calculamos el volumen de un mol (molécula-gramo) de metano para 0° C y 50 atm. En estas condiciones el gas debe desviarse visiblemente del estado ideal. Por eso, para el cálculo del volumen utilizamos la ecuación de Van der Waals. Esta ecuación es cúbica con respecto al volumen. Sin embargo, no vamos a resolver la ecuación cúbica, sino utilizaremos el método de aproximaciones sucesivas. Para ello escribimos la ecuación de Van der Waals en siguiente forma:

$$\overline{V}=\frac{RT}{p+\left(\frac{a}{\overline{V}^2}\right)}+b, \qquad \text{(VII. 4)}$$

donde $\overline{V}$ es el volumen de un mol de gas. Los valores de a y b para el metano son respectivamente 2,253 $l^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}$ y 0,0428 $l \cdot mol^{-1}$. Como aproximación nula tomamos el volumen $\overline{V}_0$, calculado de la ecuación de estado del gas ideal

$$\overline{V}_0=\frac{RT}{p}=\frac{0{,}082\cdot 273}{50}=0{,}448 l.$$

Sustituimos este valor en el segundo miembro de la ecuación (VII. 4):

$$\overline{V}_1=\frac{22{,}4}{50+\frac{2{,}253}{(0{,}448)^2}}+0{,}043=0{,}409 l.$$

El valor de $\overline{V}_1$ lo sustituimos nuevamente en la ecuación (VII. 4):

$$\overline{V}_2=\frac{22{,}4}{50+\frac{2{,}253}{(0{,}409)^2}}+0{,}043=0{,}395 l.$$

Hallamos $\overline{V}_3$ y $\overline{V}_4$:

$$\overline{V}_3=\frac{22{,}4}{50+\frac{2{,}253}{(0{,}395)^2}}+0{,}043=0{,}391 l,$$

$$\overline{V}_4=\frac{22{,}4}{50+\frac{2{,}253}{(0{,}391)^2}}+0{,}043=0{,}390 l.$$

En general se podría limitarnos a tal exactitud (la diferencia entre $\overline{V}_4$ y $\overline{V}_3$ es menor del 0,5%). Pero, hallemos las siguientes aproximaciones:

$$\overline{V}_5=\frac{22{,}4}{50+\frac{2{,}253}{(0{,}390)^2}}+0{,}043=0{,}389 l,$$

$$\overline{V}_6=\frac{22{,}4}{50+\frac{2{,}253}{(0{,}389)^2}}+0{,}043=0{,}389 l.$$

En los límites de la exactitud del cálculo (es decir, hasta la tercera cifra después de la coma) ∇_5 y ∇_6 coinciden.

En la forma en que lo hemos utilizado, el método de aproximaciones sucesivas no es el único para la resolución de este género de problemas. Más adelante se describe el método de Newton para hallar las raíces de las ecuaciones de órdenes superiores (en realidad, éste es una variante del método de aproximaciones sucesivas). El método de Newton consiste en lo siguiente.

Supongamos que tenemos la ecuación (de cualquier grado e incluso, en algunos casos, transcendental)

$$f(x) = 0.$$

Para la resolución de esta ecuación tomamos como aproximación nula el número a_0 (de ordinario se lo puede tomar, a base de ciertas consideraciones, suficientemente próximo al valor real de la raíz x_0). Supongamos que a_0 se diferencia de x_0 en una magnitud desconocida h, es decir, $x_0 = a_0 + h$. En tal caso desarrollando la función $f(a_0 + h)$ en la serie de Taylor de potencias h, obtenemos

$$f(x_0) = 0 = f(a_0 + h) = f(a_0) + hf'(a_0) + \frac{h^2}{2} f''(a) + \ldots$$

De aquí se puede hallar el valor aproximado de h. Para ello despreciamos los términos que contienen h de potencia mayor que la unidad (evidentemente, cuanto menor es h, tanto mayor es la aproximación),

$$h = -\frac{f(a_0)}{f'(a_0)}$$

y

$$x_0 \approx a_0 - \frac{f(a_0)}{f'(a_0)}.$$

La magnitud del segundo miembro se puede considerar como primera aproximación a_1 de la magnitud x_0:

$$a_1 = a_0 - \frac{f(a_0)}{f'(a_0)}.$$

Ahora se puede escribir

$$x_0 = a_1 + h',$$

$$f(x_0) = 0 = f(a_1 + h') = f(a_1) + h'f'(a_1) + \frac{h'^2}{2} f''(a_1) + \ldots.$$

De donde, como en el caso de h, hallamos

$$h' = -\frac{f(a_1)}{f'(a_1)},$$

$$x_0 \approx a_1 - \frac{f(a_1)}{f'(a_1)} = a_2, \text{ etc.}$$

La convergencia del proceso depende principalmente del tipo de ecuación inicial y de la proximidad de a_0 y x_0. El proceso de aproximaciones sucesivas puede a veces divergir o convergir a la raíz, que no tiene sentido físico. Pero en los casos simples, que se encuentran con más frecuencia en la química física, no es necesario tomar medidas especiales de prevención. Veamos dos ejemplos más, análogos a los expuestos antes.

Ejemplo VII. 13. Calcular el volumen molar del CO_2 para 60° C y 25 atm, si las constantes de la ecuación de Van der Waals son iguales a $a = 3{,}6$ atm·l·mol y $b = 0{,}0428$ l·mol⁻¹.

Sustituyendo en la ecuación los valores iniciales, obtenemos:

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT = \left(25 + \frac{3{,}6}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - 0{,}043) = 0{,}082 \cdot 333,$$

o bien

$$f(\bar{V}) = 25\bar{V}^3 - 28{,}4\bar{V}^2 + 3{,}6\bar{V} - 0{,}15 = 0.$$

Como primera aproximación tomamos

$$\bar{V}_0 = \frac{RT}{p} = \frac{27{,}3}{25} \approx 1{,}1 l,$$

$$f(1{,}1) = 33{,}25 - 34{,}36 + 3{,}96 - 0{,}15 = 2{,}70,$$

$$f'(\bar{V}) = 3 \cdot 25\bar{V}^2 - 2 \cdot 28{,}4\bar{V} + 3{,}6 = 0.$$

$$f'(1{,}1) = 90{,}75 - 62{,}48 + 3{,}6 = 31{,}87,$$

$$\frac{f(1{,}1)}{f'(1{,}1)} = \frac{2{,}70}{31{,}87} = 0{,}085.$$

Por lo tanto,

$$\bar{V}_1 = 1{,}1 - 0{,}085 = 1{,}015 \text{ l}.$$

Análogamente determinamos $\bar{V}_2$

$$\begin{array}{l} f(1{,}015) = 0{,}377 \\ f'(1{,}015) = 23{,}2 \end{array} \left| \frac{f(1{,}015)}{f'(1{,}015)} = \frac{0{,}377}{23{,}2} = 0{,}016. \right.$$

$$\bar{V}_2 = 1{,}015 - 0{,}016 = 0{,}999 \text{ l},$$

y $\bar{V}_3$

$$\begin{array}{l} f(0{,}999) \approx 0{,}012 \\ f'(0{,}999) \approx 21{,}7 \end{array} \left| \frac{f(0{,}999)}{f'(0{,}999)} \approx \frac{0{,}012}{21{,}7} = 0{,}0006 \approx 0{,}001, \right.$$

$$\bar{V}_3 = 0{,}999 - 0{,}001 = 0{,}998 \text{ l}.$$

El último paso es de estimación. Este demuestra que en los límites de exactitud del cálculo $\bar{V}_2$ y $\bar{V}_3$ no se diferencian. Para obtener un valor más exacto era necesario tomar al comienzo de los cálculos un número mayor de cifras. Respectivamente para a hay que tomar un valor más exacto (3,592), de lo contrario el número de cifras significativas será mayor que el número de cifras verdaderas (véase el cap. IV).

Ejemplo VII. 14. La descomposición térmica del $MnSO_4$ se produce de acuerdo a la ecuación

$$3MnSO_4 \rightleftarrows Mn_3O_4 + 2SO_3 + SO_2, \quad 2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2.$$

Al calentar el $MnSO_4$ hasta 1303° K se establece la presión, igual a 778 mm. Calcular la presión parcial del SO_2. La constante de equilibrio K_P de la segunda reacción a esa temperatura es igual a $4{,}1 \cdot 10^4$, si la presión se ha expresado en mm.

Supongamos que x es la cantidad (en moles) de SO_3 en el vapor. En tal caso la composición del gas equilibrado

$$xSO_3 + (2-x)\,SO_2 + \left(1 - \frac{x}{2}\right) O_2 + SO_2,$$

es decir, el número total de moles en el gas (en tres moles se ha descompuesto el $MnSO_4$) es igual a

$$x + 2 - x + 1 - \frac{x}{2} + 1 = \frac{8-x}{2}.$$

Y si P es la presión total,

$$p_{SO_3} = \frac{2Px}{8-x}, \quad p_{SO_2} = \frac{2P(3-x)}{8-x}, \quad p_{O_2} = \frac{P(2-x)}{8-x}$$

y

$$K_P = 4{,}1 \cdot 10^4 = \frac{p_{SO_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{SO_3}^2} = P\,\frac{(3-x)^2(2-x)}{(8-x)\,x^2} = 778\,\frac{(3-x)^2(2-x)}{(8-x)\,x^2}.$$

Hallamos x por el método de Newton

$$\frac{4{,}1 \cdot 10^4}{778}(8-x)\,x^2 = 18 - 12x + 2x^2 - 9x + 6x^2 - x^3,$$

$$f(x) = 0 = 51x^3 - 408x^2 - 21x + 18,$$

$$f'(x) = 0 = 153x^2 - 816x - 21.$$

Estimamos la aproximación nula para x. De la expresión para la constante de equilibrio y la ecuación de la reacción, inmediatamente se deduce que $x < 2$. Para $x = 1$ $K_P \approx 440$, es decir, $x < 1$. Además, es evidente que el denominador de la constante de equilibrio $(8-x)\ x^2 < 1$. Tomemos la aproximación más desfavorable, es decir, para x entre paréntesis del denominador el valor de $x = 1$. En tal caso, $7x^2 < 1$, $x < \sqrt{\frac{1}{7}} < \sqrt{0{,}16}$, $x < 0{,}4$. Como aproximación nula tomamos $x = 0{,}4$. Entonces

$$f(0{,}4) = 0{,}064 \cdot 51 - 408 \cdot 0{,}16 - 21 \cdot 0{,}04 + 18 = -52{,}5,$$

$$f'(0{,}4) = 153 \cdot 0{,}16 - 816 \cdot 0{,}4 - 21 = -322{,}9,$$

$$\frac{f(0{,}4)}{f'(0{,}4)} = \frac{52{,}5}{322{,}9} \approx 0{,}16,$$

$$x_1 = 0{,}4 - 0{,}16 = 0{,}24,$$

$$f(x_1) = 51 \cdot 0,014 - 408 \cdot 0,058 - 21 \cdot 0,24 + 18 \approx -10,$$
$$f'(x_1) = 153 \cdot 0,058 - 816 \cdot 0,24 - 21 \approx -208.$$
$$\frac{f(x_1)}{f'(x_1)} \approx \frac{10}{208} \approx 0,05,$$
$$x_2 = 0,24 - 0,05 = 0,19.$$

Para obtener una gran exactitud hay que calcular con un gran número de cifras. Pero con este cálculo relativamente grosero, ya en la segunda aproximación la magnitud obtenida se acerca a la exacta ($x = 0,1872$). De este modo,

$$p_{SO_2} = \frac{2 \cdot 778\,(3-x)}{8-x} = \frac{2 \cdot 778 \cdot 2,81}{7,81} = 560 \text{ mm},$$

el que es muy próximo al valor exacto, igual a 560,2 mm.

Cabe hacer notar que si en cualquiera de las aproximaciones se cometió un error aritmético, esto sólo extendería el proceso, pero no influiría en el resultado final. Por este motivo en las primeras aproximaciones, cuando la magnitud de la raíz varía bastante mucho, para acelerar los cálculos se pueden tomar números intermedios con una pequeña cantidad de cifras significativas y sólo cuando las variaciones de la raíz al pasar a la siguiente aproximación se hacen pequeñas, hay que realizar cálculos exactos.

§ 9. Métodos de tratamiento de datos cinéticos

En este párrafo se examina una serie de métodos que se utilizan al tratar datos cinéticos experimentales. En este caso es inevitable repetir parcialmente lo que ya se expuso en los párrafos precedentes. Hemos considerado conveniente incluir este párrafo en el libro, puesto que en él, se refleja en cierto grado toda la diversidad de problemas, que surgen al tratar datos experimentales. De este modo esta parte tiene especialmente un carácter ilustrativo.

Puesto que cada reacción, así como los métodos de su estudio en mayor o menor grado son individuales, la tarea del investigador frecuentemente consiste no sólo en aplicar correctamente los métodos ya existentes, sino que guiándose por estos métodos, crear nuevas variantes conforme a las particularidades de la reacción concreta. Más adelante se exponen varios métodos ingeniosos de cálculo de las constantes de velocidad para cuando los métodos ordinarios son inaplicables.

Además, uno de los objetivos de este párrafo es demostrar la necesidad de un enfoque crítico tanto de los resultados propios como ajenos. Hay que estar completamente convencido de la correción y la conveniencia de la aplicación de uno u otro método y saber estimar el valor físico y la exactitud de los parámetros que se obtienen de la ecuación cinética.

Fuera de que la cinética de la mayoría de las reacciones es compleja y contiene factores difíciles de controlar, los propios métodos de cálculo contienen una serie de deficiencias importantes, cuya desconsideración puede dar lugar a errores de principio. Nos vamos a limitar a los casos en que la velocidad de reacción obedece a una expresión exponencial simple, precisamenta a:

$$-\frac{dc}{dt}=kc^{n}, \qquad \text{(VII. 5)}$$

si,en la reacción participa sólo una sustancia, o

$$-\frac{dc_{A_i}}{dt}=k\prod_{i=1}^{p}(c_{A_i})^{n_i}, \qquad \text{(VII. 5a)}$$

si en la reacción intervienen p sustancias. Las magnitudes de n_i pueden ser tanto enteras como fraccionarias, a veces también negativas, y determinan el orden de la reacción según la sustancia dada; la suma $\sum n_i = n$ se llama orden general de la reacción. En los ensayos cinéticos, tanto para las reacciones gaseosas como para las reacciones en soluciones, obtenemos por las mediciones una tabla donde se refleja la concentración de la sustancia inicial o la magnitud relacionada con ella linealmente (por ejemplo, la concentración de la sustancia final) en función del tiempo. Cabe recordar una vez más que no examinamos reacciones complejas, para las cuales las concentraciones de las sustancias inicial y final no están relacionadas por una dependencia lineal simple. Tampoco se examinan las reacciones en las que la mezcla equilibrada contiene una cantidad notable de sustancias iniciales.

Existe una diferencia considerable en el tratamiento de datos experimentales según se conozca la concentración inicial de la sustancia reactiva (o la concentración final de la sustancia obtenida) o esa magnitud no se puede determinar (o se puede determinar sólo con poca precisión). En el último caso, frecuentemente, también las concentraciones intermedias de la sustancia inicial resultan indeterminadas o muy imprecisas, y se conoce solamente el aumento de la concentración del producto de la reacción. Como ejemplo de esta reacción se puede dar el caso de descomposición, descripto hace poco por Flinn, de la celulosa en el vacío, cuando el grado de descomposición es desconocido, la reacción no se puede llevar hasta el final, mientras que el curso de la reacción se determina por el desprendimiento del hidrógeno. El tratamiento de los datos experimentales en tales condiciones, propuesto por Flinn, se describirá más adelante.

Cabe hacer notar lo siguiente: incluso hallada la ecuación, a la cual obedecen los datos experimentales, y calculados todos los parámetros de esta ecuación, puede resultar que esta correspondencia tiene un carácter puramente formal y la constante de velocidad describiendo un proceso total cualquiera, no corresponde pro-

piamente a ninguna reacción determinada. (Como ejemplo se puede citar la reacción de descomposición del pentóxido de nitrógeno en una solución, que formalmente obedece a una ecuación de primer orden, pero tiene un mecanismo complejo, y la constante de primer orden que se calcula es la combinación de las constantes de las etapas intermedias.) Por eso se puede considerar que las magnitudes más importantes en cinética son la velocidad inicial de la reacción

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0}=\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}=v_0$$

y el orden de la reacción con respecto a las distintas sustancias, determinado por la velocidad inicial en función de la concentración de estas sustancias. En particular, la primera magnitud es una característica importante de la reacción, puesto que en el momento inicial las condiciones del curso de la reacción se determinan con mayor exactitud. En tal caso la ecuación (VII. 5) es simplemente la ecuación de extrapolación para determinar la velocidad inicial. Para una serie de casos (especialmente, las reacciones gaseosas, cuando se conocen sus mecanismos) esta ecuación tiene un sentido físico más preciso.

Los métodos de tratamiento analíticos y gráficos conviene exponerlos paralelamente.

Método integral

Tal vez, uno de los métodos más difundido, aunque no el más acertado, es el llamado método integral, descripto brevemente en el § 5 de este capítulo. Los datos experimentales se sustituyen en las correspondientes ecuaciones, obtenidas por integración de la ecuación (VII. 5) para distintos valores de n y se analiza en qué caso se observa la mejor constancia de la constante de velocidad. En este caso, se pueden utilizar los métodos gráficos, empleando las correspondientes coordenadas, en las que debe rectificarse la curva cinética, o uno de los métodos analíticos.

Métodos analíticos de tratamiento. Estos métodos se reducen a obtener el valor medio de la constante de velocidad y se diferencian en principio en el método de los promedios. Precisamente desde este punto de vista examinamos los métodos analíticos de tratamiento.

Método de los intervalos largos. Este es el método más ordinario, que consiste en combinar la concentración inicial sucesivamente con la serie de valores de la concentración instantánea para distintos valores del tiempo t. Si se tiene $(n+1)$ medición de la concentración (incluida la inicial), se obtiene n valores de k y

$$\bar{k}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}k_i.$$

Como ejemplo veamos la reacción de primer orden

$$k_1 = \frac{2{,}3}{t_1} \lg \frac{c_0}{c_1},$$

$$k_2 = \frac{2{,}3}{t_2} \lg \frac{c_0}{c_2},$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$k_i = \frac{2{,}3}{t_i} \lg \frac{c_0}{c_i}.$$

La media aritmética es:

$$\bar{k} = \frac{2{,}3}{n} \sum \frac{\lg c_0}{t_i} - \frac{2{,}3}{n} \sum \frac{\lg c_i}{t_i} = \frac{2{,}3}{n} \left(\lg c_0 \sum \frac{1}{t_i} - \sum \frac{\lg c_i}{t_i} \right). \quad \text{(VII. 6)}$$

De la ecuación se deduce que c_0, es decir, la concentración inicial entra en cada término de la suma, y, en consecuencia, tiene un peso estadístico considerablemente mayor que cada una de las concentraciones intermedias, es decir, ella debe ser conocida con gran exactitud.

Cuando las mediciones se realizan a iguales intervalos de tiempo, como se procede frecuentemente,

$$t_i = it_1$$

y la ecuación (VII. 6) toma la siguiente forma:

$$\bar{k} = \frac{2{,}3}{n} \left(\frac{\lg c_0}{t_1} \sum \frac{1}{i} - \frac{1}{t_1} \sum \frac{\lg c_i}{i} \right).$$

Con rigurosidad, este método hay que aplicarlo sólo cuando la concentración inicial se conoce con mucha mayor exactitud que las intermedias. Pero, de ordinario, el error en la determinación de c_0 es del mismo orden que el de c_i.

Si al calcular los valores individuales de la constante se revela que ésta tiene curso, quiere decir que los datos experimentales generalmente no corresponden a la ecuación dada y hay que probar la aplicación de otra ecuación (para otro orden).

El método de los intervalos largos tiene su análogo gráfico, que es un método ordinario del cálculo gráfico de la constante (promedio gráfico) mediante la rectificación de la curva cinética en las correspondientes coordenadas y el trazado de la recta simétrica con respecto a los puntos obtenidos. Todas las observaciones hechas sobre el método analítico, son igualmente aplicables al método gráfico. Generalmente, al trazar la recta se fija el primer punto, correspondiente a c_0, es decir, se traza la recta de manera que ella pase por el punto c_0. En principio esto puede dejar de hacerse, y considerar el primer punto como equitativo. Pero, en tal caso puede ocurrir completamente que la recta no pase por el primer punto, y la desviación de la concentración inicial con respecto a la recta supera el error real de esta magnitud.

Aquí cabe señalar que si incluso se observa la constancia de la constante, calculada por la ecuación dada, o la linealidad en las respectivas coordenadas, aún no significa que el orden de la reacción corresponde realmente a la ecuación establecida. Laideler, al señalar la poca perceptibilidad del método integral, indica que no puede distinguir con suficiente precisión, por ejemplo, el primer orden del orden $^3/_2$, y por eso, lo mejor es determinar al principio el orden por otro método cualquiera, y luego calcular las constantes por la correspondiente ecuación en la forma integral.

Método de los intervalos cortos. En este método, que también se encuentra frecuentemente en la literatura especializada, la constante de velocidad (por ejemplo, para la reacción de primer orden) se calcula para los pares de puntos sucesivos de la curva cinética por la ecuación

$$k_{ij} = \frac{2{,}3}{\Delta t_{ij}} \lg \frac{c_i}{c_j},$$

es decir, en este caso hay que saber la concentración instantánea, sin necesidad de conocer la inicial. Las ecuaciones sucesivas se pueden escribir así:

$$k_{01} = \frac{2{,}3}{t_1 - t_0} \lg \frac{c_0}{c_1},$$

$$k_{12} = \frac{2{,}3}{t_2 - t_1} \lg \frac{c_1}{c_2},$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$k_{n-1,n} = \frac{2{,}3}{t_n - t_{n-1}} \lg \frac{c_{n-1}}{c_n},$$

y para la constante media obtenemos

$$\bar{k} = \frac{1}{n}\left[2{,}3\left(\frac{1}{t_1 - t_2} \lg \frac{c_0}{c_1} + \frac{1}{t_2 - t_1} \lg \frac{c_1}{c_2} + \ldots + \frac{1}{t_n - t_{n+1}} \lg \frac{c_{n-1}}{c_n}\right)\right].$$

Si las mediciones se realizaron a iguales intervalos de tiempo, todos los términos de la suma, con excepción del primero y último, se suprimen y se obtiene la siguiente ecuación:

$$\bar{k} = \frac{2{,}3}{n\,\Delta t} (\lg c_0 - \lg c_n),$$

es decir, en este caso se promedia sólo por *dos sumandos*. Si los intervalos de tiempo no son exactamente iguales entre sí, el resultado casi no varía; de cualquier modo al primer y último termino corresponde un peso muy grande, mientras que a todos los intervalos, un peso muy pequeño. A pesar de lo absurdo de tal cálculo, este método lo utilizamos frecuentemente, puesto que aparentemente elimina la necesidad de conocer la concentración inicial (por c_0 se puede admitir cualquier concentración).

Sin embargo, este método se puede hacer correcto si se lo utiliza del siguiente modo. La primera serie de mediciones se realiza para los tiempos $t_0, t_1, t_2, \ldots, t_n$ (donde $t_0 \geqslant 0$) de manera que el intervalo hasta t_n sea menor que $\tau_{1/2}$,período de semidescomposición). Después de cierto tiempo $\tau' \sim \tau_{1/2}$ del comienzo de la reacción ($\tau' > t_n$) se realiza la segunda serie de mediciones con los mismos intervalos $t_0 + \tau', t_1 + \tau', t_2 + \tau', \ldots, t_n + \tau'$. A continuación los puntos de la primera serie y de la segunda se combinan de dos en dos. Se obtiene una serie de ecuaciones (para la reacción de primer orden) del tipo

$$k = \frac{2{,}3}{\tau'} \lg \frac{c_i(t_i)}{c_i(t_i + \tau')} = \frac{2{,}3}{\tau'} \lg \frac{c_i}{c_i'}.$$

El valor medio de la constante se halla luego por la fórmula

$$\bar{k} = \frac{2{,}3}{(n+1)\tau'} \sum (\lg c_i - \lg c_i').$$

En este caso cada punto se considera sólo una vez.

Método de los promedios. Ya en el método de los intervalos cortos de hecho se puede excluir la concentración inicial y utilizar solamente las intermedias. Lo mismo se puede hacer en el método de los promedios (el método de los promedios se describió en el § 5 de este capítulo). Veamos nuevamente como ejemplo la reacción de primer orden

$$kt_i = 2{,}3 \lg \frac{c_0}{c_i},$$

donde el subíndice i indica que se examina la i-ésima única medición. Supongamos que $\bar{k}$ es el valor medio de la constante de velocidad, que consideramos verdadero, pero que aún no se ha determinado. En tal caso el error de la medición individual da lugar a que en lugar de la igualdad anterior, obtenemos

$$2{,}3 \lg \frac{c_0}{c_i} - kt_i = \rho_i.$$

De acuerdo al postulado fundamental del método de los promedios

$$2{,}3 \sum \lg \frac{c_0}{c_i} - \bar{k} \sum t_i = 0,$$

o bien

$$2{,}3n \lg c_0 - 2{,}3 \sum \lg c_i - \bar{k} \sum t_i = 0 \qquad \text{(VII. 7)}$$

De donde

$$\bar{k} = \frac{2{,}3(n \ln c_0 - \sum \lg c_i)}{\sum t_i}.$$

Una vez más esta ecuación se puede utilizar si se conoce la concentración inicial con una exactitud bastante mayor que las inter-

medias. Si esto no se cumple, hay que excluir c_0. Para realizar esto dividimos las mediciones en dos grupos aproximadamente iguales: de 1 a l y de $l+1$ a n. En tal caso la ecuación (VII. 7) se divide en dos ecuaciones:

$$2{,}3l \lg c_0 - 2{,}3 \sum_{i=1}^{l} \lg c_i - \bar{k} \sum_{i=1}^{l} t_i = 0$$

y

$$2{,}3(n-l) \lg c_0 - 2{,}3 \sum_{i=l+1}^{n} \lg c_i - \bar{k} \sum_{i=l+1}^{n} t_i = 0.$$

Eliminando $\lg c_0$:

$$\frac{l}{n-l} = \frac{2{,}3 \sum_{i=1}^{l} \lg c_i - \bar{k} \sum_{i=1}^{l} t_i}{2{,}3 \sum_{i=l+1}^{n} \lg c_i - \bar{k} \sum_{i=l+1}^{n} t_i},$$

$$2{,}3l \sum_{i=l+1}^{n} \lg c_i + \bar{k}l \sum_{i=l+1}^{n} t_i = 2,$$

$$3n \sum_{i=1}^{l} \lg c_i - 2{,}3l \sum_{i=1}^{l} \lg c_i + \bar{k}n \sum_{i=1}^{l} t_i - \bar{k}l \sum_{i=1}^{l} t_i,$$

$$\bar{k} = 2{,}3 \frac{n \sum_{i=1}^{l} \lg c_i - l \sum_{i=1}^{n} \lg c_i}{l \sum_{i=1}^{n} t_i - n \sum_{i=1}^{l} t_i}.$$

De manera completamente análoga se puede aplicar el método de los cuadrados mínimos.

Una vez más conviene recordar que todos los métodos descriptos de determinación del valor numérico de las constantes de velocidad conviene utilizarlos cuando el orden de la reacción está exactamente establecido por otro método cualquiera (no integral).

Método de Huggenheim. Existe una serie de casos en que no sólo no se puede determinar la concentración inicial con suficiente exactitud, sino no se pueden determinar (o tal determinación está vinculada con un cálculo trabajoso) las concentraciones intermedias, en tanto que sobre el curso de la reacción se juzga por la variación de cualesquiera de las propiedades del sistema, relacionadas con la concentración (por ejemplo, se pueden medir las variaciones de la densidad, el coeficiente de absorción óptica, la cantidad de gas desprendida, etc.). Tales métodos de medición de la concentración se llaman indirectos. Por ejemplo, en el control gasométrico de la descomposición del peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) medimos en el ensayo las magnitudes x_i, es

decir, la cantidad de oxígeno desprendido. Estas magnitudes están vinculadas con la concentración por la correlación

$$c_i = c_0 - x_i.$$

Pero la magnitud c_0 de ordinario no puede ser determinada con gran exactitud. Por lo tanto, también las concentraciones se determinan con poca precisión (menor que x_i). Para tales casos de medición indirecta de las concentraciones ha sido elaborado por Huggenheim (en realidad, sólo para las reacciones de segundo orden) un método de determinación de la constante de velocidad sin los valores de las concentraciones reales. A pesar de que el método ha sido elaborado en los años 20, toda vez que se lo recuerda, se señala su mérito, sin embargo, se lo utiliza extraordinariamente poco, aunque, en principio, es completamente comparable con el método riguroso de los intervalos cortos y en esencia, es el método integral.

Supongamos que en el ensayo medimos una propiedad cualquiera r del sistema de reacción, relacionada linealmente (!) con la concentración

$$r = a + b[c],$$

donde a y b son constantes

Puesto que $[c]_\infty = 0$, tendremos que

$$r_0 = a + b[c]_0,$$

$$r_i = a + b[c_i],$$

$$r_\infty = a,$$

$$r_0 - r_\infty = b[c]_0,$$

$$r_i - r_\infty = b[c_i].$$

De donde

$$\frac{c_0}{c_i} = \frac{r_0 - r_\infty}{r_i - r_\infty}$$

y

$$\ln\frac{c_0}{c_i} = \ln\frac{r_0 - r_\infty}{r_i - r_\infty} = kt_i,$$

o bien

$$r_i = r_\infty + (r_0 - r_\infty)\exp(-kt_i). \qquad \text{(VII. 8)}$$

Las constantes r_0, r_∞ y k se pueden determinar tanto por el método de puntos seleccionados como por el método de los cuadrados mínimos. Huggenheim dio el siguiente esquema de cálculo de la constante de velocidad. Se hace una serie de n mediciones para los tiempos $t_1, t_2, \ldots, t_n$, se obtienen los valores $r_1, r_2, \ldots, r_n$. Después de cierto tiempo τ' del comienzo de la reacción, que satisface las condiciones: $\tau' > t_n$ y $\tau' > \tau_{1/2}$ (en principio, si $t_n > \tau_{1/2}$, se puede tomar $\tau' = t_n$), se realiza la segunda serie de medicio-

nes para los tiempos $t_1+\tau'$, $t_2+\tau'$, ..., $t_n+\tau'$ y se obtienen los valores r'_1, r'_2, ..., r'_n. De la ecuación (VII. 8) se deduce

$$r_i=r_\infty+(r_0-r_\infty)\exp(-kt_i),$$

$$r'_i=r_\infty+(r_0-r_\infty)\exp[-k(t_i-\tau')],$$

$$r_i-r'_i=(r_0-r_\infty)[1-\exp(-k\tau')]\exp(-kt_i),$$

$$2{,}3\lg(r_i-r'_i)=\lg\{(r_0-r_\infty)[1-\exp(-k\tau')]\}-kt_i.$$

La constante k se puede calcular gráficamente, si se traza $\lg(r-r')$ como una función de t. El método de Huggenheim indica como mediante una planificación especial del experimento se pueden crear condiciones favorables para el cálculo cinético.

Método diferencial

Como se indicó, los métodos integrales son poco perceptibles para determinar el orden de la reacción. El método, como considera Leidler, más conveniente para hallar el orden de la reacción es el método diferencial, que tiene unas cuantas variedades. Sin embargo, en todos los casos, antes que nada hay que diferenciar la curva cinética. Los métodos gráfico y analítico de diferenciación se describieron antes, por eso, en adelante consideraremos que conocemos las correspondientes derivadas.

Método de Van't Hoff. El primer método que utilizó la fórma diferencial de la ecuación de la velocidad es el método de Van't Hoff (1884). La reacción se realiza *dos veces*, para dos concentraciones iniciales distintas. Se toman las velocidades *iniciales*, lo que de ordinario es cómodo, puesto que: 1) éstas reflejan de un modo más verdadero la marcha de la reacción no compleja y 2) la porción inicial de la curva cinética frecuentemente es próxima a la recta, lo que permite hallar fácilmente la velocidad de reacción en los primeros momentos. En tal caso

$$-\frac{dc_1}{dt}=kc_1^n,$$

$$-\frac{dc_2}{dt}=kc_2^n,$$

$$\lg\left(-\frac{dc_1}{dt}\right)=\lg k-n\lg c_1,$$

$$\lg\left(-\frac{dc_2}{dt}\right)=\lg k-n\lg c_2,$$

$$n=\frac{\lg\left(-\frac{dc_1}{dt}\right)-\lg\left(-\frac{dc_2}{dt}\right)}{\lg c_1-\lg c_2}.$$

donde c_1 y c_2 son las concentraciones iniciales. La exactitud de la determinación del orden depende, naturalmente, de la exactitud de determinación de las derivadas.

Método diferencial general. Este método ya fue descripto antes y consiste en lo siguiente. Se diferencia *una* curva cinética, a continuación la magnitud lg $(-dc/dt)$ se traza como función de lg c. La tangente del ángulo de inclinación en cada punto de la curva da el orden de la reacción (en el caso general variable). Evidentemente, como en el caso de los métodos integrales ordinarios, hay que saber la concentración instantánea de la sustancia inicial o la concentración inicial de la sustancia inicial y la cantidad del producto (en el caso de una reacción simple, para la cual en cualquier instante $c = c_0 - x$) para la serie de lecturas del tiempo t. Se puede diferenciar tanto la curva de desaparición de la sustancia inicial, como la curva de acumulación del producto de reacción; en ambos casos, para la reacción simple se obtiene la misma curva diferencial. Pero, la gráfica antes dicha se puede construir con suficiente precisión sólo si se puede determinar con bastante exactitud de concentración instantánea.

A primera vista el método diferencial general y el método de Van't Hoff en principio no se diferencian. Sin embargo, la aplicación de estos métodos a una misma reacción puede dar lugar a diferentes resultados. Y esto no es un error accidental. El motivo de la divergencia consiste en la diferencia esencial entre estos dos métodos. Cuando en coordenadas logarítmicas no se obtiene una dependencia lineal, significa que la reacción es compleja. Pero, si se observa la dependencia lineal, esto áun no significa que la reacción es simple.

El inconveniente principal del método integral de tratamiento de los datos cinéticos es que con él sólo podemos determinar cómo varía la concentración de la sustancia inicial o el producto de reacción en el tiempo, pero, en el caso general no podemos saber cómo varía la velocidad de reacción con la concentración. En el caso de reacciones complejas sólo la velocidad inicial es una magnitud característica. Exactamente igual si diferenciamos una curva cinética, obtenemos la velocidad en función del tiempo, aunque esta velocidad ya puede ser complicada por la influencia de distintos factores incontrolables. Deste este punto de vista el método de Van't Hoff, que opera con las velocidades iniciales, es más consecuente y correcto.

Esta diferencia de principio en la determinación del orden de la reacción por la concentración en función del tiempo (por ejemplo, por diferenciación de una curva cinética), y por la velocidad inicial en función de la concentración inicial (desarrollo del método de Van't Hoff) fue examinado detalladamente por primera vez por Letor (1937—1942). Este estudió la reacción de descomposición del acetaldehído y encontró mediante el método integral que para esta reacción se observa con gran exactitud el segundo

orden, en tanto que la velocidad inicial depende de la concentración inicial en grado $^3/_2$. Se puede escribir la expresión general para la velocidad de reacción:

$$-\frac{d\,(CH_3CHO)}{dt}=\frac{k\,(CH_3CHO)^2}{(CH_3CHO)_0^{1/2}}=k\,(CH_3CHO)^2\,(CH_3CHO)_0^{-1/2}.$$

Puesto que el método integral da un orden igual a 2 (este mismo orden lo debe dar también el método diferencial general), en tanto que por la concentración inicial, cuando la reacción aún no es complicada por la acumulación de productos, el orden es igual a $^3/_2$ (es decir, en el curso de la reacción la velocidad decrece más rápidamente que lo que corresponde a su variación con las concentraciones iniciales), esto significa que la reacción se retarda por su producto.

Letor propuso distinguir dos órdenes para cada reacción:

1) el orden con respecto a la variación de la concentración inicial ($^3/_2$ en este caso);

2) el orden con respecto a la variación de la concentración con el tiempo (2 en este caso).

Orden determinado por el primer método Letor lo denominó "verdadero". Si el orden determinado por el segundo método se diferencia del verdadero, significa que en su reacción intervienen sus productos o sustancias extrañas. Si el orden verdadero es mayor, significa que los productos catalizan en proceso, si es menor, los productos retardan la reacción. Ambos órdenes pueden coincidir.

Cabe hacer notar que el método diferencial es el más conveniente, puesto que da inmediatamente los valores de las dos magnitudes cinéticas más importantes: el orden de la reacción n y la velocidad inicial $(-dc/dt)_{t=0}$. Por estas magnitudes ya se puede determinar la constante de velocidad. Conviene recordar una vez más que el método diferencial lo aplicamos de manera completa sólo a las reacciones que obedecen a la ecuación exponencial (VII. 5).

Ya se señaló que el método diferencial también está limitado por la necesidad de saber la concentración inicial. Cuando la concentración inicial es desconocida e incluso no se conoce el instante en que comenzó la reacción, se puede aplicar un método especial, consistente en la combinación de los métodos integral y diferencial. Por primera vez semejante método fue aplicado en los años 30 por el químico japonés Suito, quien estudio la cinética de la rescomposición del peróxido de hidrógeno en sol de platino de un modo muy interesante: por desprendimiento de calor en el proceso de reacción. Naturalmente que aquí el propio concepto de concentración inicial no tenia sentido. No hace mucho un método análogo de tratamiento fue descrito detalladamente por Flinn en el ejemplo de descomposición de la celulosa en vacío. Veamos su deducción.

En forma general la velocidad de la reacción química se puede representar así:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n, \qquad \text{(VII. 9)}$$

donde x es una función lineal del grado de transformación (en el caso particular, simplemente el grado de transformación), a es una cierta constante. La ecuación (VII. 9) se puede escribir así:

$$\frac{dx}{dt} = f(x).$$

Si en el segundo miembro ponemos $x = \varphi(t)$, obtenemos

$$\frac{dx}{dt} = f^*(t).$$

En el caso de varios reactivos la ecuación de la velocidad puede ser reducida a la forma (VII. 9), si los reactivos existen en correlaciones estequeométricas. Para la reacción de primer orden

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x),$$

$$0{,}4343\ kt = \lg a - \lg(a-x),$$

de donde

$$\lg\left(\frac{dx}{dt}\right) = \lg k + \lg(a-x) = \lg k + \lg a - 0{,}4343kt.$$

Para la reacción de n-simo orden la integral de la ecuación cinética tiene la forma

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] = \frac{1}{n-1}\left[(a-x)^{1-n} - a^{1-n}\right] = kt. \qquad \text{(VII. 10)}$$

De la ecuación para la velocidad (VII. 9) obtenemos

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^{\frac{1-n}{n}} = k^{\frac{1-n}{n}}(a-x)^{1-n}. \qquad \text{(VII. 11)}$$

De la ecuación (VII. 10) hallamos

$$(a-x)^{1-n} = a^{1-n} + (n-1)kt. \qquad \text{(VII. 12)}$$

Combinando las ecuaciones (VII. 11) y (VII. 12) obtenemos

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^{\frac{1-n}{n}} = k^{\frac{1-n}{n}} a^{1-n} + (n-1)k^{\frac{1}{n}}t.$$

En las coordenadas $(dx/dt)^{\frac{1-n}{n}} - t$ debe obtenerse la dependencia lineal. De la pendiente de la recta y del segmento intersecado en el eje de ordenadas se pueden determinar a y k. En este trabajo el orden de la reacción n se halló por el método de selección y resultó que en las coordenadas $(dp/dt)^{-2} - t$ se obtiene una línea recta. De aquí $n = -1$. Suito supuso previamente que la reacción

es de primer orden y obtuvo la linealidad satisfactoria para la parte principal de la reacción. Con este método logró descubrir que el comienzo de la reacción tiene esencialmente otra cinética.

En el trabajo de Flinn los parámetros de la ecuación determinados gráficamente tenían los valores

$$a = -0{,}300 \text{ mm},$$
$$k = -3{,}80 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot s^{-1}$$

De la ecuación (VII. 9) obtenemos

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3{,}80 \cdot 10^{-5}}{0{,}300 + x}.$$

De este modo, la reacción tiene orden cero con respecto a la sustancia que desprende hidrógeno, y se suprime por su producto (no indefectiblemente por el hidrógeno).

Por último veamos el método del periodo de semidescomposición. Este fue establecido para determinar el orden de la reacción, en el año 1888, por Ostwald. Este método se utiliza con mucha frecuencia (incluso, probablemente, con demasiada frecuencia) al estimar la actividad catalítica cuando no se conocen el orden exacto de la reacción heterogénea y la correspondiente ecuación que describe su cinética. La actividad catalítica se toma, en este caso, igual a la magnitud inversa del tiempo en que se transforma una fracción determinada de la sustancia inicial (no indefectiblemente la mitad).

Para la reacción de primer orden

$$kt = 2{,}3 \lg \frac{a}{a - x}.$$

Para $x = a/2$, obtenemos

$$k\tau_{1/2} = 2{,}3 \lg 2,$$

o bien

$$\tau_{1/2} = \frac{2{,}3 \lg 2}{k}.$$

De la ecuación se aprecia que para la reacción de primer orden el tiempo de semidescomposición no depende de la concentración inicial. Sin embargo, conviene recordar que cada reacción tiene dos órdenes, que pueden ser distintos. El tiempo de semidescomposición determinado por el método descrito antes corresponde a un ensayo, es decir, a la variación de la concentración en función del tiempo. Si para diferentes concentraciones iniciales $\tau_{1/2}$ permanece constante, significa que el orden "verdadero" de la reacción es igual a 1.

Sin embargo, $\tau_{1/2}$ puede no permanecer constante con la variación de la concentración inicial, en tanto que el ensayo individual obedece, no obstante, a la ecuación de primer orden. Esto muestra la complejidad de la reacción, y al estimar la actividad de los catalizadores el método del tiempo de semidescomposición se debe

utilizar con cuidado y observar la constancia de la concentración inicial en todos los experimentos, en los cuales la actividad se iguala.

Examinemos el problema en la forma general. La ecuación para la velocidad de reacción de una sustancia se puede escribir así (la ecuación se generaliza fácilmente para el caso de la reacción de p sustancias):

$$-\frac{dc}{dt}=k[c]^n[c_0]^m,$$

donde $[c_0]$ es la concentración inicial, m y n pueden ser números cualesquiera. La integración de la ecuación ($[c_0]$ es una magnitud constante) y la sustitución de $[c]=[c_0]/2$ nos da ($n\neq 1$)

$$\tau_{1/2}=\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)\,k\,[c_0]^{m+n-1}}$$

y para $n=1$

$$\tau_{1/2}=\frac{2{,}3\lg 2}{k\,[c_0]^m}.$$

En el caso particular en que el orden "verdadero" y el orden de un ensayo coinciden, $m=0$ y se obtienen ecuaciones ordinarias para el período de semidescomposición.

Si $[c_0]_1$ y $[c_0]_2$ son dos concentraciones iniciales, de la ecuación para el período de semidescomposición obtenemos

$$\frac{\tau'_{1/2}}{\tau''_{1/2}}=\left(\frac{[c_0]_2}{[c_0]_1}\right)^{m+n-1}$$

de donde

$$m+n=1+\frac{\lg\left(\frac{\tau'_{1/2}}{\tau''_{1/2}}\right)}{\lg\frac{[c_0]_2}{[c_0]_1}},$$

donde $(m+n)$ es el orden "verdadero" de la reacción. Para $m\neq$ $\neq 0$ el orden de la reacción en un ensayo no se puede determinar por este método.

Aquí se ha examinado sólo una pequeña parte de los trabajos dedicados al análisis de los datos cinéticos. Como ya se dijo, esto se ha hecho especialmente para ilustrar algunas consideraciones suplementarias expuestas en este capítulo, no tanto de carácter técnico, como lógico. El tratamiento de los datos experimentales no es el objetivo propio y la estimación de la exactitud y la aplicación de diferentes métodos debe facilitar la elección entre varias interpretaciones posibles de las dependencias experimentales, entre varios modelos y mecanismos. La seguridad en los resultados se crea no sólo con el alto nivel experimental, sino también por el alto nivel de tratamiento matemático a fin de extraer el máximo de información (pero sólo una información fidedigna).

SUPLEMENTO *

Tablas de estadística matemática

*) Las tablas del „Suplemento" han sido tomadas del libro: Tablas de estadística matemática de Ya. Yanko. M., Gosstatizdat, ЦСУ (Dirección Central de Estadística), 1961.

Función de distribución normal

u	,00	,01	,02	,03	,04	,05	,06	,07	,08	,09	u
−0,0	,50000	,49601	,49202	,48803	,48405	,48006	,47608	,47210	,46812	,46414	−0,0
−0,1	,46017	,45620	,45224	,44828	,44433	,44038	,43644	,43251	,42858	,42465	−0,1
−0,2	,42074	,41683	,41294	,40905	,40517	,40129	,39743	,39358	,38974	,38591	−0,2
−0,3	,38209	,37828	,37448	,37070	,36693	,36317	,35942	,35569	,35197	,34827	−0,3
−0,4	,34458	,34090	,33724	,33360	,32997	,32636	,32276	,31918	,31561	,31207	−0,4
−0,5	,30854	,30503	,30153	,29806	,29460	,29116	,28774	,28434	,28096	,27760	−0,5
−0,6	,27425	,27093	,26763	,26435	,26109	,25785	,25463	,25143	,24825	,24510	−0,6
−0,7	,24196	,23885	,23576	,23270	,22965	,22663	,22363	,22065	,21770	,21476	−0,7
−0,8	,21186	,20897	,20611	,20327	,20045	,19766	,19489	,19215	,18943	,18673	−0,8
−0,9	,18406	,18141	,17879	,17619	,17361	,17106	,16853	,16602	,16354	,16109	−0,9
−1,0	,15866	,15625	,15386	,15151	,14917	,14686	,14457	,14231	,14007	,13786	−1,0
−1,1	,13567	,13350	,13136	,12924	,12714	,12507	,12302	,12100	,11900	,11702	−1,1
−1,2	,11507	,11314	,11123	,10935	,10749	,10565	,10383	,10204	,10027	,09853	−1,2
−1,3	,09680	,09510	,09342	,09176	,09012	,08851	,08691	,08534	,08379	,08226	−1,3
−1,4	,08076	,07927	,07780	,07636	,07493	,07353	,07215	,07078	,06944	,06811	−1,4
−1,5	,06681	,06552	,06426	,06301	,06178	,06057	,05938	,05821	,05705	,05592	−1,5
−1,6	,05480	,05370	,05262	,05155	,05050	,04947	,04846	,04746	,04648	,04551	−1,6
−1,7	,04457	,04363	,04272	,04182	,04093	,04006	,03920	,03836	,03754	,03673	−1,7
−1,8	,03593	,03515	,03438	,03362	,03288	,03216	,03144	,03074	,03005	,02938	−1,8
−1,9	,02872	,02807	,02743	,02680	,02619	,02559	,02500	,02442	,02385	,02330	−1,9
−2,0	,02275	,02222	,02169	,02118	,02068	,02018	,01970	,01923	,01876	,01831	−2,0
−2,1	,01786	,01743	,01700	,01659	,01618	,01578	,01539	,01500	,01463	,01426	−2,1
−2,2	,01390	,01355	,01321	,01287	,01255	,01222	,01191	,01160	,01130	,01101	−2,2
−2,3	,01072	,01044	,01017	,0^{2}9903	,0^{2}9642	,0^{2}9387	,0^{2}9137	,0^{2}8894	,0^{2}8656	,0^{2}8424	−2,3
−2,4	,0^{2}8197	,0^{2}7976	,0^{2}7760	,0^{2}7549	,0^{2}7344	,0^{2}7143	,0^{2}6947	,0^{2}6756	,0^{2}6569	,0^{2}6387	−2,4
−2,5	,0^{2}6210	,0^{2}6037	,0^{2}5868	,0^{2}5703	,0^{2}5543	,0^{2}5386	,0^{2}5234	,0^{2}5085	,0^{2}4940	,0^{2}4799	−2,5
−2,6	,0^{2}4661	,0^{2}4527	,0^{2}4396	,0^{2}4269	,0^{2}4145	,0^{2}4025	,0^{2}3907	,0^{2}3793	,0^{2}3681	,0^{2}3573	−2,6
−2,7	,0^{2}3467	,0^{2}3364	,0^{2}3264	,0^{2}3167	,0^{2}3072	,0^{2}2980	,0^{2}2890	,0^{2}2803	,0^{2}2718	,0^{2}2635	−2,7
−2,8	,0^{2}2555	,0^{2}2477	,0^{2}2401	,0^{2}2327	,0^{2}2256	,0^{2}2186	,0^{2}2118	,0^{2}2052	,0^{2}1988	,0^{2}1926	−2,8
−2,9	,0^{2}1866	,0^{2}1807	,0^{2}1750	,0^{2}1695	,0^{2}1641	,0^{2}1589	,0^{2}1538	,0^{2}1489	,0^{2}1441	,0^{2}1395	−2,9
−3,0	,0^{2}1350	,0^{2}1306	,0^{2}1264	,0^{2}1223	,0^{2}1183	,0^{2}1144	,0^{2}1107	,0^{2}1070	,0^{2}1035	,0^{2}1001	−3,0
−3,1	,0^{3}9676	,0^{3}9354	,0^{3}9043	,0^{3}8740	,0^{3}8447	,0^{3}8164	,0^{3}7888	,0^{3}7622	,0^{3}7364	,0^{3}7114	−3,1
−3,2	,0^{3}6871	,0^{3}6637	,0^{3}6410	,0^{3}6190	,0^{3}5976	,0^{3}5770	,0^{3}5571	,0^{3}5377	,0^{3}5190	,0^{3}5009	−3,2
−3,3	,0^{3}4834	,0^{3}4665	,0^{3}4501	,0^{3}4342	,0^{3}4189	,0^{3}4041	,0^{3}3897	,0^{3}3758	,0^{3}3624	,0^{3}3496	−3,3
−3,4	,0^{3}3369	,0^{3}3248	,0^{3}3131	,0^{3}3018	,0^{3}2909	,0^{3}2803	,0^{3}2701	,0^{3}2602	,0^{3}2507	,0^{3}2415	−3,4
−3,5	,0^{3}2326	,0^{3}2241	,0^{3}2158	,0^{3}2078	,0^{3}2001	,0^{3}1926	,0^{3}1854	,0^{3}1785	,0^{3}1718	,0^{3}1653	−3,5
−3,6	,0^{3}1591	,0^{3}1531	,0^{3}1473	,0^{3}1417	,0^{3}1363	,0^{3}1311	,0^{3}1261	,0^{3}1213	,0^{3}1166	,0^{3}1121	−3,6
−3,7	,0^{3}1078	,0^{3}1035	,0^{4}9961	,0^{4}9574	,0^{4}9201	,0^{4}8842	,0^{4}8496	,0^{4}8162	,0^{4}7841	,0^{4}7532	−3,7
−3,8	,0^{4}7235	,0^{4}6948	,0^{4}6673	,0^{4}6407	,0^{4}6152	,0^{4}5906	,0^{4}5669	,0^{4}5442	,0^{4}5223	,0^{4}5012	−3,8
−3,9	,0^{4}4810	,0^{4}4615	,0^{4}4427	,0^{4}4247	,0^{4}4074	,0^{4}3908	,0^{4}3747	,0^{4}3594	,0^{4}3446	,0^{4}3304	−3,9
−4,0	,0^{4}3167	,0^{4}3036	,0^{4}2910	,0^{4}2789	,0^{4}2673	,0^{4}2561	,0^{4}2454	,0^{4}2351	,0^{4}2252	,0^{4}2157	−4,0
−4,1	,0^{4}2066	,0^{4}1978	,0^{4}1894	,0^{4}1814	,0^{4}1737	,0^{4}1662	,0^{4}1591	,0^{4}1523	,0^{4}1458	,0^{4}1395	−4,1
−4,2	,0^{4}1335	,0^{4}1277	,0^{4}1222	,0^{4}1168	,0^{4}1118	,0^{4}1069	,0^{4}1022	,0^{5}9774	,0^{5}9345	,0^{5}8934	−4,2
−4,3	,0^{5}8540	,0^{5}8163	,0^{5}7801	,0^{5}7455	,0^{5}7124	,0^{5}6807	,0^{5}6503	,0^{5}6212	,0^{5}5934	,0^{5}5668	−4,3
−4,4	,0^{5}5413	,0^{5}5169	,0^{5}4935	,0^{5}4712	,0^{5}4498	,0^{5}4294	,0^{5}4098	,0^{5}3911	,0^{5}3732	,0^{5}3561	−4,4
−4,5	,0^{5}3398	,0^{5}3241	,0^{5}3092	,0^{5}2949	,0^{5}2813	,0^{5}2682	,0^{5}2558	,0^{5}2439	,0^{5}2325	,0^{5}2216	−4,5
−4,6	,0^{5}2112	,0^{5}2013	,0^{5}1919	,0^{5}1828	,0^{5}1742	,0^{5}1660	,0^{5}1581	,0^{5}1506	,0^{5}1434	,0^{5}1366	−4,6
−4,7	,0^{5}1301	,0^{5}1239	,0^{5}1179	,0^{5}1123	,0^{5}1069	,0^{5}1017	,0^{6}9680	,0^{6}9211	,0^{6}8765	,0^{6}8339	−4,7
−4,8	,0^{6}7933	,0^{6}7547	,0^{6}7178	,0^{6}6827	,0^{6}6492	,0^{6}6173	,0^{6}5869	,0^{6}5580	,0^{6}5304	,0^{6}5042	−4,8
−4,9	,0^{6}4792	,0^{6}4554	,0^{6}4327	,0^{6}4111	,0^{6}3906	,0^{6}3711	,0^{6}3525	,0^{6}3348	,0^{6}3179	,0^{6}3019	−4,9
−5,0	,0^{6}2867	,0^{6}2722	,0^{6}2584	,0^{6}2452	,0^{6}2328	,0^{6}2209	,0^{6}2096	,0^{6}1989	,0^{6}1887	,0^{6}1790	−5,0
−5,1	,0^{6}1698	,0^{6}1611	,0^{6}1528	,0^{6}1449	,0^{6}1374	,0^{6}1302	,0^{6}1235	,0^{6}1170	,0^{6}1109	,0^{6}1051	−5,1
−5,2	,0^{7}9964	,0^{7}9442	,0^{7}8946	,0^{7}8476	,0^{7}8029	,0^{7}7605	,0^{7}7203	,0^{7}6821	,0^{7}6459	,0^{7}6116	−5,2
−5,3	,0^{7}5790	,0^{7}5481	,0^{7}5188	,0^{7}4911	,0^{7}4647	,0^{7}4398	,0^{7}4161	,0^{7}3937	,0^{7}3724	,0^{7}3523	−5,3
−5,4	,0^{7}3332	,0^{7}3151	,0^{7}2980	,0^{7}2818	,0^{7}2664	,0^{7}2518	,0^{7}2381	,0^{7}2250	,0^{7}2127	,0^{7}2010	−5,4
−5,5	,0^{7}1899	,0^{7}1794	,0^{7}1695	,0^{7}1601	,0^{7}1512	,0^{7}1428	,0^{7}1349	,0^{7}1274	,0^{7}1203	,0^{7}1135	−5,5
−5,6	,0^{7}1072	,0^{7}1012	,0^{7}0955	,0^{7}0901	,0^{7}0850	,0^{7}0802	,0^{7}0757	,0^{7}0714	,0^{7}0673	,0^{7}0635	−5,6
−5,7	,0^{7}0599	,0^{7}0565	,0^{7}0533	,0^{7}0502	,0^{7}0473	,0^{7}0446	,0^{7}0421	,0^{7}0396	,0^{7}0374	,0^{7}0352	−5,7
−5,8	,0^{7}0332	,0^{7}0312	,0^{7}0294	,0^{7}0277	,0^{7}0261	,0^{7}0246	,0^{7}0231	,0^{7}0218	,0^{7}0205	,0^{7}0193	−5,8
−5,9	,0^{7}0182	,0^{7}0171	,0^{7}0161	,0^{7}0151	,0^{7}0143	,0^{7}0134	,0^{7}0126	,0^{7}0119	,0^{7}0112	,0^{7}0104	−5,9
−6,0	,0^{7}0099	—	—	—	—	—	—	—	—	—	−6,0

u	,00	,01	,02	,03	,04	,05	,06	,07	,08	,09	u
0,0	,50000	,50399	,50798	,51197	,51595	,51994	,52392	,52790	,53188	,53586	0,0
0,1	,53983	,54380	,54776	,55172	,55567	,55962	,56356	,56749	,57142	,57535	0,1
0,2	,57926	,58317	,58706	,59095	,59483	,59871	,60257	,60642	,61026	,61409	0,2
0,3	,61791	,62172	,62552	,62930	,63307	,63683	,64058	,64431	,64803	,65173	0,3
0,4	,65542	,65910	,66276	,66640	,67003	,67364	,67724	,68082	,68439	,68793	0,4
0,5	,69146	,69497	,69847	,70194	,70540	,70884	,71226	,71566	,71904	,72240	0,5
0,6	,72575	,72907	,73237	,73565	,73891	,74215	,74537	,74857	,75175	,75490	0,6
0,7	,75804	,76115	,76424	,76730	,77035	,77337	,77637	,77935	,78230	,78524	0,7
0,8	,78814	,79103	,79389	,79673	,79955	,80234	,80511	,80785	,81057	,81327	0,8
0,9	,81594	,81859	,82121	,82381	,82639	,82894	,83147	,83398	,83646	,83891	0,9
1,0	,84134	,84375	,84614	,84850	,85083	,85314	,85543	,85769	,85993	,86214	1,0
1,1	,86433	,86650	,86864	,87076	,87286	,87493	,87698	,87900	,88100	,88298	1,1
1,2	,88493	,88686	,88877	,89065	,89251	,89435	,89617	,89796	,89973	,90147	1,2
1,3	,90320	,90490	,90658	,90824	,90988	,91149	,91309	,91466	,91621	,91774	1,3
1,4	,91924	,92073	,92220	,92364	,92507	,92647	,92785	,92922	,93056	,93189	1,4
1,5	,93319	,93448	,93574	,93699	,93822	,93943	,94062	,94179	,94295	,94408	1,5
1,6	,94520	,94630	,94738	,94845	,94950	,95053	,95154	,95254	,95352	,95449	1,6
1,7	,95543	,95637	,95728	,95818	,95907	,95994	,96080	,96164	,96246	,96327	1,7
1,8	,96407	,96485	,96562	,96638	,96712	,96784	,96856	,96926	,96995	,97062	1,8
1,9	,97128	,97193	,97257	,97320	,97381	,97441	,97500	,97558	,97615	,97670	1,9
2,0	,97725	,97778	,97831	,97882	,97932	,97982	,98030	,98077	,98124	,98169	2,0
2,1	,98214	,98257	,98300	,98341	,98382	,98422	,98461	,98500	,98537	,98574	2,1
2,2	,98610	,98645	,98679	,98713	,98745	,98778	,98809	,98840	,98870	,98899	2,2
2,3	,98928	,98956	,98983	,$9^{2}0097$	,$9^{2}0358$	,$9^{2}0613$	,$9^{2}0863$	,$9^{2}1106$	,$9^{2}1344$	,$9^{2}1576$	2,3
2,4	,$9^{2}1802$	,$9^{2}2024$	,$9^{2}2240$	,$9^{2}2451$	,$9^{2}2656$	,$9^{2}2857$	,$9^{2}3053$	,$9^{2}3244$	,$9^{2}3431$	,$9^{2}3613$	2,4
2,5	,$9^{2}3790$	,$9^{2}3963$	,$9^{2}4132$	,$9^{2}4297$	,$9^{2}4457$	,$9^{2}4614$	,$9^{2}4766$	,$9^{2}4915$	,$9^{2}5060$	,$9^{2}5201$	2,5
2,6	,$9^{2}5339$	,$9^{2}5473$	,$9^{2}5604$	,$9^{2}5731$	,$9^{2}5855$	,$9^{2}5975$	,$9^{2}6093$	,$9^{2}6207$	,$9^{2}6319$	,$9^{2}6427$	2,6
2,7	,$9^{2}6533$	,$9^{2}6636$	,$9^{2}6736$	,$9^{2}6833$	,$9^{2}6928$	,$9^{2}7020$	,$9^{2}7110$	,$9^{2}7197$	,$9^{2}7282$	,$9^{2}7365$	2,7
2,8	,$9^{2}7445$	,$9^{2}7523$	,$9^{2}7599$	,$9^{2}7673$	,$9^{2}7744$	,$9^{2}7814$	,$9^{2}7882$	,$9^{2}7948$	,$9^{2}8012$	,$9^{2}8074$	2,8
2,9	,$9^{2}8134$	,$9^{2}8193$	,$9^{2}8250$	,$9^{2}8305$	,$9^{2}8359$	,$9^{2}8411$	,$9^{2}8462$	,$9^{2}8511$	,$9^{2}8559$	,$9^{2}8605$	2,9
3,0	,$9^{2}8650$	,$9^{2}8694$	,$9^{2}8736$	,$9^{2}8777$	,$9^{2}8817$	,$9^{2}8856$	,$9^{2}8893$	,$9^{2}8930$	,$9^{2}8965$	,$9^{2}8999$	3,0
3,1	,$9^{3}0324$	,$9^{3}0646$	,$9^{3}0957$	,$9^{3}1260$	,$9^{3}1553$	,$9^{3}1836$	,$9^{3}2112$	,$9^{3}2378$	,$9^{3}2636$	,$9^{3}2886$	3,1
3,2	,$9^{3}3129$	,$9^{3}3363$	,$9^{3}3590$	,$9^{3}3810$	,$9^{3}4024$	,$9^{3}4230$	,$9^{3}4429$	,$9^{3}4623$	,$9^{3}4810$	,$9^{3}4991$	3,2
3,3	,$9^{3}5166$	,$9^{3}5335$	,$9^{3}5499$	,$9^{3}5658$	,$9^{3}5811$	,$9^{3}5959$	,$9^{3}6103$	,$9^{3}6242$	,$9^{3}6376$	,$9^{3}6505$	3,3
3,4	,$9^{3}6631$	,$9^{3}6752$	,$9^{3}6869$	,$9^{3}6982$	,$9^{3}7091$	,$9^{3}7197$	,$9^{3}7299$	,$9^{3}7398$	,$9^{3}7493$	,$9^{3}7585$	3,4
3,5	,$9^{3}7674$	,$9^{3}7759$	,$9^{3}7842$	,$9^{3}7922$	,$9^{3}7999$	,$9^{3}8074$	,$9^{3}8146$	,$9^{3}8215$	,$9^{3}8282$	,$9^{3}8347$	3,5
3,6	,$9^{3}8409$	,$9^{3}8469$	,$9^{3}8527$	,$9^{3}8583$	,$9^{3}8637$	,$9^{3}8689$	,$9^{3}8739$	,$9^{3}8787$	,$9^{3}8834$	,$9^{3}8879$	3,6
3,7	,$9^{3}8922$	,$9^{3}8964$	,$9^{4}0039$	,$9^{4}0426$	,$9^{4}0799$	,$9^{4}1158$	,$9^{4}1504$	,$9^{4}1838$	,$9^{4}2159$	,$9^{4}2468$	3,7
3,8	,$9^{4}2765$	,$9^{4}3052$	,$9^{4}3327$	,$9^{4}3593$	,$9^{4}3848$	,$9^{4}4094$	,$9^{4}4331$	,$9^{4}4558$	,$9^{4}4777$	,$9^{4}4988$	3,8
3,9	,$9^{4}5190$	,$9^{4}5385$	,$9^{4}5573$	,$9^{4}5753$	,$9^{4}5926$	,$9^{4}6092$	,$9^{4}6253$	,$9^{4}6406$	,$9^{4}6554$	,$9^{4}6696$	3,9
4,0	,$9^{4}6833$	,$9^{4}6964$	,$9^{4}7090$	,$9^{4}7211$	,$9^{4}7327$	,$9^{4}7439$	,$9^{4}7546$	,$9^{4}7649$	,$9^{4}7748$	,$9^{4}7843$	4,0
4,1	,$9^{4}7934$	,$9^{4}8022$	,$9^{4}8106$	,$9^{4}8186$	,$9^{4}8263$	,$9^{4}8338$	,$9^{4}8409$	,$9^{4}8477$	,$9^{4}8542$	,$9^{4}8605$	4,1
4,2	,$9^{4}8665$	,$9^{4}8723$	,$9^{4}8778$	,$9^{4}8832$	,$9^{4}8882$	,$9^{4}8931$	,$9^{4}8978$	,$9^{5}0226$	,$9^{5}0655$	,$9^{5}1066$	4,2
4,3	,$9^{5}1460$	,$9^{5}1837$	,$9^{5}2199$	,$9^{5}2545$	,$9^{5}2876$	,$9^{5}3193$	,$9^{5}3497$	,$9^{5}3788$	,$9^{5}4066$	,$9^{5}4332$	4,3
4,4	,$9^{5}4587$	,$9^{5}4831$	,$9^{5}5065$	,$9^{5}5288$	,$9^{5}5502$	,$9^{5}5706$	,$9^{5}5902$	,$9^{5}6089$	,$9^{5}6268$	,$9^{5}6439$	4,4
4,5	,$9^{5}6602$	,$9^{5}6759$	,$9^{5}6908$	,$9^{5}7051$	,$9^{5}7187$	,$9^{5}7318$	,$9^{5}7442$	,$9^{5}7561$	,$9^{5}7675$	,$9^{5}7784$	4,5
4,6	,$9^{5}7888$	,$9^{5}7987$	,$9^{5}8081$	,$9^{5}8172$	,$9^{5}8258$	,$9^{5}8340$	,$9^{5}8419$	,$9^{5}8494$	,$9^{5}8566$	,$9^{5}8634$	4,6
4,7	,$9^{5}8699$	,$9^{5}8761$	,$9^{5}8821$	,$9^{5}8877$	,$9^{5}8931$	,$9^{5}8983$	,$9^{6}0320$	,$9^{6}0789$	,$9^{6}1235$	,$9^{6}1661$	4,7
4,8	,$9^{6}2067$	,$9^{6}2453$	,$9^{6}2822$	,$9^{6}3173$	,$9^{6}3508$	,$9^{6}3827$	,$9^{6}4131$	,$9^{6}4420$	,$9^{6}4696$	,$9^{6}4958$	4,8
4,9	,$9^{6}5208$	,$9^{6}5446$	,$9^{6}5673$	,$9^{6}5889$	,$9^{6}6094$	,$9^{6}6289$	,$9^{6}6475$	,$9^{6}6652$	,$9^{6}6821$	,$9^{6}6981$	4,9
5,0	,$9^{6}7133$	,$9^{6}7278$	,$9^{6}7416$	,$9^{6}7548$	,$9^{6}7672$	,$9^{6}7791$	,$9^{6}7904$	,$9^{6}8011$	,$9^{6}8113$	,$9^{6}8210$	5,0
5,1	,$9^{6}8302$	,$9^{6}8389$	,$9^{6}8472$	,$9^{6}8551$	,$9^{6}8626$	,$9^{6}8698$	,$9^{6}8765$	,$9^{6}8830$	,$9^{6}8891$	,$9^{6}8949$	5,1
5,2	,$9^{7}0036$	,$9^{7}0558$	,$9^{7}1054$	,$9^{7}1524$	,$9^{7}1971$	,$9^{7}2395$	,$9^{7}2797$	,$9^{7}3179$	,$9^{7}3541$	,$9^{7}3884$	5,2
5,3	,$9^{7}4210$	,$9^{7}4519$	,$9^{7}4812$	,$9^{7}5089$	,$9^{7}5353$	,$9^{7}5602$	,$9^{7}5839$	,$9^{7}6063$	,$9^{7}6276$	,$9^{7}6477$	5,3
5,4	,$9^{7}6668$	,$9^{7}6849$	,$9^{7}7020$	,$9^{7}7182$	,$9^{7}7336$	,$9^{7}7482$	,$9^{7}7619$	,$9^{7}7750$	,$9^{7}7873$	,$9^{7}7990$	5,4
5,5	,$9^{7}8101$	,$9^{7}8206$	,$9^{7}8305$	,$9^{7}8399$	,$9^{7}8488$	,$9^{7}8572$	,$9^{7}8651$	,$9^{7}8726$	,$9^{7}8797$	,$9^{7}8865$	5,5
5,6	,$9^{7}8928$	,$9^{7}8988$	,$9^{7}9045$	,$9^{7}9099$	,$9^{7}9150$	,$9^{7}9198$	,$9^{7}9243$	,$9^{7}9286$	,$9^{7}9327$	,$9^{7}9365$	5,6
5,7	,$9^{7}9401$	,$9^{7}9435$	,$9^{7}9467$	,$9^{7}9498$	,$9^{7}9527$	,$9^{7}9554$	,$9^{7}9579$	,$9^{7}9604$	,$9^{7}9626$	,$9^{7}9648$	5,7
5,8	,$9^{7}9668$	,$9^{7}9688$	,$9^{7}9706$	,$9^{7}9723$	,$9^{7}9739$	,$9^{7}9754$	,$9^{7}9769$	,$9^{7}9782$	,$9^{7}9795$	,$9^{7}9807$	5,8
5,9	,$9^{7}9818$	,$9^{7}9829$	,$9^{7}9839$	,$9^{7}9849$	,$9^{7}9857$	,$9^{7}9866$	,$9^{7}9874$	,$9^{7}9881$	,$9^{7}9888$	,$9^{7}9893$	5,9
6,0	,$9^{7}9901$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,0

* Ante la coma se sobreentiende cero enteros, y por la potencia se determina el número de ceros.

Tabla 2

Valores de $t_p(f)$

f	p						
	0,50	0,25	0,10	0,05	0,025	0,01	0,005
1	1,00000	2,4142	6,3138	12,706	25,452	63,657	127,32
2	0,81650	1,6036	2,9200	4,3027	6,2053	9,9248	14,089
3	0,76489	1,4226	2,3534	3,1825	4,1765	5,8409	7,4533
4	0,74070	1,3444	2,1318	2,7764	3,4954	4,6041	5,5976
5	0,72669	1,3009	2,0150	2,5706	3,1634	4,0321	4,7733
6	0,71756	1,2733	1,9432	2,4469	2,9687	3,7074	4,3168
7	0,71114	1,2543	1,8946	2,3646	2,8412	3,4995	4,0293
8	0,70639	1,2403	1,8595	2,3060	2,7515	3,3554	3,8325
9	0,70272	1,2297	1,8331	2,2622	2,6850	3,2498	3,6897
10	0,69981	1,2213	1,8125	2,2281	2,6338	3,1693	3,5814
11	0,69745	1,2145	1,7959	2,2010	2,5931	3,1058	3,4966
12	0,69548	1,2089	1,7823	2,1788	2,5600	3,0545	3,4284
13	0,69384	1,2041	1,7709	2,1604	2,5326	3,0123	3,3725
14	0,69242	1,2001	1,7613	2,1448	2,5096	2,9768	3,3257
15	0,69120	1,1967	1,7530	2,1315	2,4899	2,9467	3,2860
16	0,69013	1,1937	1,7459	2,1199	2,4729	2,9208	3,2520
17	0,68919	1,1910	1,7396	2,1098	2,4581	2,8982	3,2225
18	0,68837	1,1887	1,7341	2,1009	2,4450	2,8784	3,1966
19	0,68763	1,1866	1,7291	2,0930	2,4334	2,8609	3,1737
20	0,68696	1,1848	1,7247	2,0860	2,4231	2,8453	3,1534
21	0,68635	1,1831	1,7207	2,0796	2,4138	2,8314	3,1352
22	0,68580	1,1816	1,7171	2,0739	2,4055	2,8188	3,1188
23	0,68531	1,1802	1,7139	2,0687	2,3979	2,8073	3,1040
24	0,68485	1,1789	1,7109	2,0639	2,3910	2,7969	3,0905
25	0,68443	1,1777	1,7081	2,0595	2,3846	2,7874	3,0782
26	0,68405	1,1766	1,7056	2,0555	2,3788	2,7787	3,0669
27	0,68370	1,1757	1,7033	2,0518	2,3734	2,7707	3,0565
28	0,68335	1,1748	1,7011	2,0484	2,3685	2,7633	3,0469
29	0,68304	1,1739	1,6991	2,0452	2,3638	2,7564	3,0380
30	0,68276	1,1731	1,6973	2,0423	2,3596	2,7500	3,0298
40	0,68066	1,1673	1,6839	2,0211	2,3289	2,7045	2,9712
60	0,67862	1,1616	1,6707	2,0003	2,2991	2,6603	2,9146
120	0,67656	1,1559	1,6577	1,9799	2,2699	2,6174	2,8599
∞	0,67449	1,1503	1,6449	1,9600	2,2414	2,5758	2,8070

Valores de $\chi_p^2(f)$

$\chi_p^2(f)$										p/f ←
0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,025	0,010	0,005	0,001	0,0005	
0,708	1,07	1,64	2,71	3,84	5,02	6,63	7,88	10,8	12,1	1
1,83	2,41	3,22	4,61	5,99	7,38	9,21	10,6	13,8	15,2	2
2,95	3,67	4,64	6,25	7,81	9,35	11,3	12,8	16,3	17,7	3
4,04	4,88	5,99	7,78	9,49	11,1	13,3	14,9	18,5	20,0	4
5,13	6,06	7,29	9,24	11,1	12,8	15,1	16,7	20,5	22,1	5
6,21	7,23	8,56	10,6	12,6	14,4	16,8	18,5	22,5	24,1	6
7,28	8,38	9,80	12,0	14,1	16,0	18,5	20,3	24,3	26,0	7
8,35	9,52	11,0	13,4	15,5	17,5	20,1	22,0	26,1	27,9	8
9,41	10,7	12,2	14,7	16,9	19,0	21,7	23,6	27,9	29,7	9
10,5	11,8	13,4	16,0	18,3	20,5	23,2	25,2	19,6	31,4	10
11,5	12,9	14,6	17,3	19,7	21,9	24,7	26,8	31,3	33,1	11
12,6	14,0	15,8	18,5	21,0	23,3	25,2	28,3	32,9	34,8	12
13,6	15,1	17,0	19,8	22,4	24,7	27,7	29,8	34,5	36,5	13
14,7	16,2	18,2	21,1	23,7	26,1	21,1	31,3	36,1	38,1	14
15,7	17,3	19,3	22,3	25,0	27,5	30,6	32,8	37,7	39,7	15
16,8	18,4	20,5	23,5	26,3	28,8	32,0	34,3	39,3	41,3	16
17,8	19,5	21,6	24,8	27,6	30,2	53,4	35,7	40,8	42,9	17
18,9	20,5	22,8	26,0	28,9	31,5	34,8	37,2	42,3	44,4	18
19,9	21,7	23,9	27,2	30,1	32,9	36,2	38,6	43,8	46,0	19
21,0	22,8	25,0	28,4	31,4	34,2	37,6	40,0	45,3	47,5	20
22,0	23,9	26,2	29,6	32,7	35,5	38,9	41,4	46,8	49,0	21
23,0	24,9	27,3	30,8	33,9	36,8	40,3	42,8	48,3	50,5	22
24,1	26,0	28,4	32,0	35,2	38,1	41,6	44,2	49,7	52,0	23
25,1	27,1	29,6	33,2	36,4	39,4	43,0	45,6	51,2	53,5	24
26,1	28,2	30,7	34,4	37,7	40,6	44,3	46,9	52,6	54,9	25
27,2	29,2	31,8	35,6	38,9	41,9	45,6	48,3	54,1	56,4	26
28,2	30,3	32,9	36,7	40,1	43,2	47,0	49,6	55,5	57,9	27
29,2	31,4	34,0	37,9	41,3	44,5	48,3	51,0	56,9	59,3	28
30,3	32,5	35,1	39,1	42,6	45,7	49,6	52,3	58,3	60,0	29
31,3	33,5	36,3	40,3	43,8	47,0	50,9	53,7	59,7	62,2	30
32,3	34,6	37,4	41,4	45,0	48,2	52,2	55,0	61,1	63,6	31
33,4	35,7	38,5	42,6	46,2	49,5	53,5	56,3	62,5	65,0	32
34,4	36,7	39,6	43,7	47,4	50,7	54,8	57,6	63,9	66,4	33
35,4	37,8	40,7	44,9	48,6	52,0	56,1	59,0	65,2	67,8	34
36,5	38,9	41,8	46,1	49,8	53,2	57,3	60,3	66,6	69,2	35
37,5	39,9	42,9	47,2	51,0	54,4	58,6	61,6	68,0	70,6	36
38,5	41,0	44,0	48,4	52,2	55,7	59,9	62,9	69,3	72,0	37
39,6	42,0	45,1	49,5	53,4	56,9	61,2	64,2	70,7	73,4	38
40,6	43,1	46,2	50,7	54,6	58,1	62,4	65,5	72,1	74,7	39
41,6	44,2	46,3	51,8	55,8	59,3	63,7	66,8	73,4	76,1	40
42,7	45,2	48,4	52,9	56,9	60,6	65,0	68,1	74,7	77,5	41
43,7	46,3	49,5	54,1	58,1	61,8	66,2	69,3	76,1	78,8	42
44,7	47,3	50,5	55,2	59,3	63,0	67,5	70,6	77,4	80,2	43
45,7	48,4	51,6	56,4	60,5	64,2	68,7	71,9	78,7	81,5	44
46,8	49,5	52,7	57,5	61,7	65,4	70,0	73,2	80,1	82,9	45
47,8	50,5	53,8	58,6	62,8	66,6	71,2	74,4	81,4	84,2	46
48,8	51,6	84,9	59,8	64,0	67,8	72,4	75,7	82,7	85,6	47
49,8	52,6	56,0	60,9	65,2	69,0	73,7	77,0	84,0	86,9	48
50,9	53,7	57,1	62,0	66,3	70,2	74,9	78,2	85,4	88,2	49
51,9	54,7	58,2	63,2	67,5	71,4	76,2	79,5	86,7	79,5	50

f_2	f_1: 1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	16 211	20 000	21 615	22 500	23 056	23 437	23 715	23 925	24 091
2	198,50	199,00	199,17	199,25	199,30	199,33	199,36	199,37	199,39
3	55,552	49,799	47,467	46,195	45,392	44,838	44,434	44,126	43,882
4	31,333	26,284	24,259	23,155	22,456	21,975	21,622	21,352	21,139
5	22,785	18,314	16,530	15,556	14,940	14,513	14,200	13,961	13,772
6	18,635	14,544	12,917	12,028	11,464	11,073	10,786	10,566	10,391
7	16,236	12,404	10,882	10,050	9,522	9,155	8,885	8,678	8,514
8	14,688	11,042	9,597	8,805	8,302	7,952	7,694	7,496	7,339
9	13,614	10,107	8,717	7,956	7,471	7,134	6,885	6,693	6,541
10	12,826	9,427	8,081	7,343	6,872	6,545	6,303	6,116	5,968
11	12,226	8,912	7,600	6,881	6,422	6,102	5,865	5,682	5,537
12	11,754	8,510	7,226	6,521	6,071	5,757	5,525	5,345	5,202
13	11,374	8,187	6,926	6,234	5,791	5,482	5,253	5,076	4,935
14	11,060	7,922	6,680	5,998	5,562	5,257	5,031	4,857	4,717
15	10,798	7,701	6,476	5,803	5,372	5,071	4,847	4,674	4,536
16	10,575	7,514	6,303	5,638	5,212	4,913	4,692	4,521	4,384
17	10,384	7,354	6,156	5,497	5,075	4,779	4,559	4,389	4,254
18	10,218	7,215	6,028	5,375	4,956	4,663	4,445	4,276	4,141
19	10,073	7,094	5,916	5,268	4,853	4,561	4,345	4,177	4,043
20	9,944	6,987	5,818	5,174	4,762	4,472	4,257	4,090	3,956
21	9,830	6,891	5,730	5,091	4,681	4,393	4,179	4,013	3,880
22	9,727	6,806	5,652	5,017	4,609	4,323	4,109	3,944	3,812
23	9,635	6,730	5,582	4,950	4,544	4,259	4,047	3,882	3,750
24	9,551	6,661	5,519	4,890	4,486	4,202	3,991	3,826	3,695
25	9,475	6,598	5,462	4,835	4,433	4,150	3,939	3,776	3,645
26	9,406	6,541	5,409	4,785	4,384	4,103	3,893	3,730	3,599
27	9,342	6,489	5,361	4,740	4,340	4,059	3,850	3,688	3,557
28	9,284	6,440	5,317	4,698	4,300	4,020	3,811	3,649	3,519
29	9,230	6,396	5,276	4,659	4,262	3,983	3,775	3,613	3,483
30	9,180	6,355	5,239	4,623	4,228	3,949	3,742	3,580	3,451
40	8,828	6,066	4,976	4,374	3,986	3,713	3,509	3,350	3,222
60	8,495	5,795	4,729	4,140	3,760	3,492	3,291	3,134	3,008
120	8,179	5,539	4,497	3,921	3,548	3,285	3,087	2,933	2,808
∞	7,879	5,298	4,279	3,715	3,350	3,091	2,897	2,744	2,621

(f_1, f_2) $p = 0{,}005$

f_1									
10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
24 224	24 426	24 630	24 836	24 940	25 044	25 148	25 253	25 359	25 465
199,40	199,42	199,43	199,45	199,46	199,47	199,47	99,48	99,49	199,51
43,686	43,387	43,085	42,778	42,622	42,466	42,308	42,149	41,989	41,825
20,967	20,705	20,438	20,167	20,030	19,892	19,752	19,611	19,468	19,325
13,618	13,384	13,146	12,903	12,780	12,656	12,530	12,402	12,274	12,144
10,250	10,034	9,814	9,589	9,474	9,358	9,241	9,122	9,002	8,879
8,380	8,176	7,968	7,754	7,645	7,535	7,423	7,309	7,193	7,076
7,211	7,015	6,814	6,608	6,503	6,396	6,288	6,177	6,065	5,951
6,417	6,227	6,0[illegible]3	5,832	5,729	5,625	5,519	5,410	5,300	5,188
5,847	5,661	5,471	5,274	5,173	5,071	4,966	4,859	4,750	4,639
5,418	5,236	5,049	4,855	4,756	4,654	4,551	4,445	4,337	4,226
5,085	4,906	4,721	4,530	4,432	4,331	4,228	4,123	4,015	3,904
4,820	4,643	4,460	4,270	4,173	4,073	3,970	3,866	3,758	3,647
4,603	4,428	4,247	4,059	3,961	3,862	3,760	3,655	3,547	3,436
4,424	4,250	4,070	3,883	3,786	3,687	3,585	3,480	3,372	3,260
4,272	4,099	3,921	3,734	3,638	3,539	3,437	3,332	3,224	3,112
4,142	3,971	3,793	3,607	3,511	3,412	3,311	3,206	3,097	2,984
4,031	3,860	3,683	3,498	3,402	3,303	3,201	3,096	2,987	2,873
3,933	3,763	3,587	3,402	3,306	3,208	3,106	3,000	2,891	2,776
3,847	3,678	3,502	3,318	3,222	3,123	3,022	2,916	2,806	2,690
3,771	3,602	3,427	3,243	3,147	3,049	2,947	2,841	2,730	2,614
3,703	3,535	3,360	3,176	3,081	2,982	2,880	2,774	2,663	2,546
3,642	3,475	3,300	3,117	3,021	2,922	2,820	2,713	2,602	2,484
3,587	3,420	3,246	3,062	3,967	2,868	2,765	2,659	2,546	2,428
3,537	3,370	3,196	3,013	2,918	2,819	2,716	2,609	2,496	2,377
3,492	3,325	3,152	2,969	2,873	2,774	2,671	2,563	2,450	2,330
3,450	3,284	3,110	2,928	2,832	2,733	2,630	2,522	2,408	2,287
3,412	3,246	3,073	2,890	2,794	2,695	2,592	2,483	2,369	2,247
3,377	3,211	7,038	2,855	2,759	2,660	2,557	2,448	2,333	2,210
3,344	3,179	3,006	2,823	2,727	2,628	2,524	2,415	2,300	2,176
3,117	2,953	2,781	2,598	2,502	2,402	2,296	2,184	2,064	1,932
2,904	2,742	2,571	2,387	2,290	2,187	2,079	1,961	1,834	1,688
2,705	2,544	2,373	2,188	2,089	1,984	1,871	1,747	1,606	1,431
2,519	2,358	2,187	2,000	1,898	1,789	1,669	1,533	1,364	1,000

f_2	f_1								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	4052.2	4999,5	5403,3	5624,6	5763.7	5859,0	5928,3	5981,6	6022,5
2	98,503	99,000	99,166	99,249	99,299	99,332	99,356	99,374	99,388
3	34,116	30,817	29,457	28,710	28,237	27,911	27,672	27,489	27,345
4	21,198	18,000	16,694	15,977	15,522	15,207	14,976	14,799	14,659
5	16,258	13,274	12,060	11,392	10,967	10,672	10,456	10,289	10,158
6	13,745	10,925	9,780	9,148	8,746	8,466	8,260	8,102	7,976
7	12,246	9,547	8,451	7,847	7,460	7,191	6,993	6,840	6,719
8	11,259	8,649	7,591	7,006	6,632	6,371	6,178	6,029	5,911
9	10,561	8,022	6,992	6,422	6,057	5,802	5,613	5,467	5,351
10	10,044	7,559	6,552	5,994	5,636	5,386	5,200	5,057	4,942
11	9,646	7,206	6,217	5,668	5,316	5,069	4,886	4,745	4,632
12	9,330	6,927	5,953	5,412	5,064	4,821	4,640	4,499	4,388
13	9,074	6,701	5,739	5,205	4,862	4,620	4,441	4,302	4,191
14	8,862	6,515	5,564	5,035	4,695	4,456	4,278	4,140	4,030
15	8,683	6,359	5,417	4,893	4,556	4,318	4,142	4,005	3,895
16	8,531	6,226	5,292	4,773	4,437	4,202	4,026	3,890	3,780
17	8,400	6,112	5,185	4,669	4,336	4,102	3,927	3,791	3,682
18	8,285	6,013	5,092	4,579	4,248	4,015	3,841	3,705	3,597
19	8,185	5,926	5,010	4,500	4,171	3,939	3,765	3,631	3,523
20	8,096	5,849	4,938	4,431	4,103	3,871	3,699	3,564	3,457
21	8,017	5,780	4,874	4,369	4,042	3,812	3,640	3,506	3,398
22	7,945	5,719	4,817	4,313	3,988	3,758	3,587	3,453	3,346
23	7,881	5,664	4,765	4,264	3,939	3,710	3,539	3,406	3,299
24	7,823	5,614	4,718	4,218	3,895	3,667	3,496	3,363	3,256
25	7,770	5,568	4,676	4,177	3,855	3,627	3,457	3,324	3,217
26	7,721	5,526	4,637	4,140	3,818	3,591	3,421	3,288	3,182
27	7,677	5,488	4,601	4,106	3,785	3,558	3,388	3,256	3,149
28	7,636	5,453	4,568	4,074	3,754	3,528	3,358	3,226	3,120
29	7,598	5,421	4,538	4,045	3,725	3,500	3,330	3,198	3,092
30	7,563	5,390	4,510	4,018	3,699	3,474	3,305	3,173	3,067
40	7,314	5,179	4,313	3,828	3,514	3,291	3,124	2,993	2,888
60	7,077	4,977	4,126	3,649	3,339	3,119	2,953	2,823	2,719
120	6,851	4,787	3,949	3,480	3,174	2,956	2,792	2,663	2,559
∞	6,635	4,605	3,782	3,319	3,017	2,802	2,639	2,511	2,407

Tabla 4.2

$(f_1, f_2)\ p = 0{,}01$

f_1									
10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
6055,8	6106,3	6157,3	6208,7	6234,6	6260,7	6286,8	6313,0	6339,4	6366,0
99,399	99,416	99,432	99,449	99,458	99,466	99,474	99,483	99,491	99,501
27,229	27,052	26,872	26,690	26,598	26,505	26,411	26,316	26,221	26,125
14,546	14,374	14,198	14,020	13,929	13,838	13,745	13,652	13,558	13,463
10,051	9,883	9,722	9,553	9,467	9,379	9,291	9,202	9,112	9,020
7,874	7,718	7,559	7,396	7,313	7,229	7,143	7,057	6,969	6,880
6,620	6,469	6,134	6,155	6,074	5,992	5,908	5,824	5,737	5,650
5,814	5,667	5,515	5,359	5,279	5,198	5,116	5,032	4,946	4,859
5,257	5,111	4,962	4,808	4,279	4,649	4,567	4,483	4,398	4,311
4,849	4,706	4,558	4,405	4,327	4,247	4,165	4,082	3,997	3,909
4,539	4,397	4,251	4,099	4,021	3,941	3,860	3,776	3,690	3,603
4,296	4,155	4,010	3,858	3,781	3,701	3,619	3,536	3,449	3,361
4,100	3,960	3,815	3,665	3,587	3,507	3,425	3,341	3,255	3,165
3,939	3,800	3,656	3,505	3,427	3,348	3,266	3,181	3,094	3,004
3,805	3,666	3,522	3,372	3,294	3,214	3,132	3,047	2,960	2,868
3,691	3,553	3,409	3,259	3,181	3,101	3,018	2,933	2,845	2,753
3,593	3,455	3,312	3,162	3,084	3,003	2,921	2,835	2,746	2,653
3,508	3,371	3,227	3,077	2,999	2,919	2,835	2,749	2,660	2,566
3,434	3,297	3,153	3,003	2,925	2,844	2,761	2,674	2,584	2,489
3,368	3,231	3,088	2,938	2,859	2,779	2,695	2,608	2,517	2,421
3,310	3,173	3,030	2,880	2,801	2,720	2,636	2,548	2,457	2,360
3,258	3,121	2,978	2,827	2,749	2,668	2,583	2,495	2,403	2,306
3,211	3,074	2,931	2,781	2,702	2,620	2,536	2,447	2,354	2,256
3,168	3,032	2,889	2,738	2,659	2,577	2,492	2,401	2,310	2,211
3,129	2,994	2,850	2,699	2,620	2,538	2,453	2,364	2,270	2,169
3,094	2,958	2,815	2,664	2,585	2,503	2,417	2,327	2,233	2,132
3,062	2,926	2,783	2,632	2,552	2,470	2,384	2,294	2,198	2,097
3,032	2,896	2,753	2,602	2,522	2,440	2,354	2,263	2,167	2,064
3,005	2,869	2,726	2,574	2,495	2,412	2,325	2,234	2,138	2,034
2,979	2,843	2,700	2,549	2,469	2,386	2,299	2,208	2,111	2,006
2,801	2,665	2,522	2,369	2,288	2,203	2,114	2,019	1,917	1,805
2,632	2,496	2,352	2,198	2,115	2,029	1,936	1,836	1,726	1,601
2,472	2,336	2,192	2,035	1,950	1,860	1,763	1,656	1,533	1,381
2,321	2,185	2,039	1,878	1,791	1,696	1,592	1,473	1,325	1,000

f_2	f_1								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	647,79	799,50	864,16	899,58	921,85	937,11	948,22	956,66	963,28
2	38,506	39,000	39,165	39,248	39,298	39,331	39,335	39,373	39,387
3	17,443	16,044	15,439	15,101	14,885	14,735	14,624	14,540	14,473
4	12,218	10,649	9,979	9,605	9,365	9,197	9,074	8,980	8,905
5	10,007	8,434	7,764	7,388	7,146	6,978	6,853	6,757	6,681
6	8,813	7,260	6,599	6,227	5,988	5,820	5,695	5,600	5,523
7	8,073	6,542	5,890	5,523	5,285	5,119	4,995	4,899	4,823
8	7,571	6,060	5,416	5,053	4,817	4,652	4,529	4,433	4,357
9	7,209	5,715	5,078	4,718	4,484	4,320	4,197	4,102	4,026
10	6,937	5,456	4,826	4,468	4,236	4,072	3,950	3,855	3,779
11	6,724	5,256	4,630	4,275	4,044	3,881	3,759	3,664	3,588
12	6,554	5,096	4,474	4,121	3,891	3,728	3,607	3,512	3,436
13	6,414	4,965	4,347	3,996	3,767	3,604	3,483	3,388	3,312
14	6,298	4,857	4,242	3,892	3,663	3,501	3,380	3,285	3,209
15	6,200	4,765	4,153	3,804	3,576	3,415	3,293	3,199	3,123
16	6,115	4,687	4,077	3,729	3,502	3,341	3,219	3,125	3,049
17	6,042	4,619	4,011	3,665	3,438	3,277	3,156	3,061	2,985
18	5,978	4,560	3,954	3,608	3,382	3,221	3,100	3,005	2,929
19	5,922	4,508	3,903	3,559	3,333	3,172	3,051	2,956	2,880
20	5,872	4,461	3,859	3,515	3,289	3,128	3,007	2,913	2,837
21	5,827	4,420	3,819	3,475	3,250	3,090	2,969	2,874	2,798
22	5,786	4,383	3,783	3,440	3,215	3,055	2,934	2,839	2,763
23	5,750	4,349	3,751	3,408	3,184	3,023	2,902	2,808	2,731
24	5,717	4,319	3,721	3,379	3,155	2,995	2,874	2,779	2,703
25	5,686	4,291	3,694	3,353	3,129	2,969	2,848	2,753	2,677
26	5,659	4,266	3,670	3,329	3,105	2,945	2,824	2,729	2,653
27	5,633	4,242	3,647	3,307	3,083	2,923	2,802	2,707	2,631
28	5,610	4,221	3,626	3,286	3,063	2,903	2,782	2,687	2,611
29	5,588	4,201	3,607	3,267	3,044	2,884	2,763	2,669	2,592
30	5,568	4,182	3,589	3,250	3,027	2,867	2,746	2,651	2,575
40	5,424	4,051	3,463	3,126	2,904	2,744	2,624	2,529	2,452
60	5,286	3,925	3,343	3,008	2,786	2,627	2,507	2,412	2,334
120	5,152	3,805	3,227	2,894	2,674	2,515	2,395	2,299	2,222
∞	5,024	3,689	3,116	2,786	2,567	2,408	2,288	2,192	2,114

Tabla 4.3

(f_1, f_2) $p = 0,025$

f_1									
10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
968,63	976,71	984,87	993,10	997,25	1001,4	1035,6	1009,8	1014,0	1018,3
39,398	39,415	39,431	39,448	39,456	39,465	39,473	39,481	39,490	39,498
14,419	14,337	14,253	14,167	14,124	14,081	14,037	13,992	13,947	13,902
8,844	8,751	8,657	8,560	8,511	8,461	8,411	8,360	8,309	8,257
6,619	6,525	6,428	6,329	6,278	6,227	6,175	6,123	6,069	6,015
5,461	5,366	5,269	5,168	5,117	5,065	5,013	4,959	4,905	4,849
4,761	4,666	4,568	4,467	4,415	4,362	4,309	4,254	4,199	4,142
4,295	4,200	4,101	4,000	3,947	3,894	3,840	3,784	3,728	3,670
3,964	3,868	3,769	3,667	3,614	3,560	3,506	3,449	3,392	3,333
3,717	3,621	3,522	3,419	3,365	3,311	3,255	3,198	3,140	3,080
3,526	3,430	3,330	3,226	3,173	3,118	3,061	3,004	2,944	2,883
3,374	3,277	3,177	3,073	3,019	2,963	2,906	2,848	2,787	2,725
3,250	3,153	3,053	2,948	2,893	2,837	2,780	2,720	2,659	2,596
3,147	3,050	2,949	2,844	2,789	2,732	2,674	2,614	2,552	2,487
3,060	2,963	2,862	2,756	2,701	2,644	2,585	2,524	2,461	2,395
2,986	2,889	2,788	2,681	2,625	2,568	2,509	2,447	2,383	2,316
2,922	2,825	2,723	2,616	2,560	2,502	2,442	2,380	2,315	2,247
2,866	2,769	2,667	2,559	2,503	2,445	2,384	2,321	2,256	2,187
2,817	2,720	2,617	2,509	2,452	2,394	2,333	2,270	2,203	2,133
2,774	2,676	2,573	2,465	2,408	2,349	2,287	2,223	2,156	2,085
2,735	2,637	2,534	2,425	2,368	2,308	2,247	2,182	2,114	2,042
2,700	2,602	2,498	2,389	2,332	2,272	2,210	2,145	2,076	2,003
2,668	2,570	2,467	2,357	2,299	2,239	2,176	2,111	2,042	1,968
2,640	2,541	2,437	2,327	2,269	2,209	2,146	2,080	2,010	1,935
2,614	2,515	2,411	2,301	2,242	2,182	2,118	2,052	1,981	1,906
2,590	2,491	2,387	2,276	2,217	2,157	2,093	2,026	1,955	1,878
2,568	2,469	2,364	2,253	2,195	2,133	2,069	2,002	1,930	1,853
2,547	2,448	2,344	2,232	2,174	2,112	2,048	1,980	1,907	1,829
2,529	2,430	2,325	2,213	2,154	2,092	2,028	1,959	1,886	1,807
2,511	2,412	2,307	2,195	2,136	2,074	2,009	1,940	1,866	1,787
2,388	2,288	2,182	2,068	2,007	1,943	1,875	1,803	1,724	1,637
2,270	2,169	2,061	1,945	1,882	1,815	1,744	1,667	1,581	1,482
2,157	2,055	1,945	1,825	1,760	1,690	1,614	1,530	1,433	1,310
2,048	1,945	1,833	1,709	1,640	1,566	1,484	1,388	1,268	1,000

f_2	f_1 1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,330	19,353	19,371	19,385
3	10,128	9,552	9,277	9,117	9,014	8,941	8,887	8,845	8,812
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,094	6,041	5,999
5	6,608	5,786	5,410	5,192	5,050	4,950	4,876	4,818	4,773
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,207	4,147	4,099
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,787	3,726	3,677
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,688	3,581	3,501	3,438	3 388
9	5,117	4,257	3,863	3,633	3,482	3,374	3,293	3,230	3,179
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,136	3,072	3,020
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	3,012	2,948	2,896
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,913	2,849	2,796
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,832	2,767	2,714
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,764	2,699	2,646
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,791	2,707	2,641	2,588
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,657	2,591	2,538
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,614	2,548	2,494
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,577	2,510	2,456
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,544	2,477	2,423
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,514	2,447	2,393
21	4,325	3,467	3,073	2,840	2,685	2,573	2,488	2,421	2,366
22	4,301	3,443	3,049	2,817	2,661	2,549	2,464	2,397	2,342
23	4,279	3,422	3,028	2,796	2,640	2,528	2,442	2,375	2,320
24	4,260	3,403	3,009	2,776	2,621	2,508	2,423	2,355	2,300
25	4,242	3,385	2,991	2,759	2,603	2,490	2,405	2,337	2,282
26	4,225	3,369	2,975	2,743	2,587	2,474	2,388	2,321	2,266
27	4,210	3,354	2,960	2,728	2,572	2,459	2,373	2,305	2,250
28	4,196	3,340	2,947	2,714	2,558	2,445	2,359	2,291	2,236
29	4,183	3,328	2,934	2,701	2,545	2,432	2,346	2,278	2,223
30	4,171	3,316	2,922	2,690	2,534	2,421	2,334	2,266	2,211
40	4,085	3,232	2,839	2,606	2,450	2,336	2,249	2,180	2,124
60	4,001	3,150	2,758	2,525	2,368	2,254	2,167	2,097	2,040
120	3,920	3,072	2,680	2,447	2,290	2,175	2,087	2,016	1,959
∞	3,842	2,996	2,605	2,372	2,214	2,099	2,010	1,938	1,880

$(f_1, f_2)\ p = 0{,}05$

				f_1					
10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
241,88	243,91	245,95	248,01	249,05	250,09	251,14	252,20	253,25	254,32
19,396	19,413	19,429	19,446	19,454	19,462	19,471	19,479	19,487	19,496
8,786	8,745	8,703	8,660	8,639	8,617	8,594	8,572	8,549	8,527
5,964	5,912	5,858	5,803	5,774	5,746	5,717	5,688	5,658	5,628
4,735	4,678	4,619	4,558	4,527	4,496	4,464	4,431	4,398	4,365
4,060	4,000	3,938	3,874	3,842	3,808	3,774	3,740	3,705	3,669
3,637	3,575	3,511	3,445	3,411	3,376	3,340	3,304	3,267	3,230
3,347	3,284	3,318	3,150	3,115	3,079	3,043	3,005	2,957	2,928
3,137	3,073	3,006	2,937	2,901	2,864	2,826	2,787	2,748	2,707
2,978	2,913	2,845	2,774	2,737	2,700	2,661	2,621	2,580	2,538
2,854	2,788	2,719	2,646	2,609	2,571	2,531	2,490	2,448	2,405
2,753	2,687	2,617	2,544	2,506	2,466	2,426	2,384	2,341	2,296
2,671	2,604	2,533	2,459	2,420	2,380	2,339	2,297	2,252	2,206
2,602	2,534	2,463	2,388	2,349	2,308	2,266	2,223	2,178	2,131
2,544	2,475	2,404	2,328	2,288	2,247	2,204	2,160	2,114	2,066
2,494	2,425	2,352	2,276	2,235	2,194	2,151	2,106	2,059	2,010
2,450	2,381	2,308	2,230	2,190	2,148	2,104	2,058	2,011	1,960
2,412	2,342	2,269	2,191	2,150	2,107	2,063	2,017	1,968	1,917
2,378	2,308	2,234	2,156	2,114	2,071	2,026	1,980	1,930	1,878
2,348	2,278	2,203	2,124	2,083	2,039	1,994	1,946	1,896	1,843
2,321	2,250	2,176	2,096	2,054	2,010	1,965	1,917	1,866	1,812
2,297	2,226	2,151	2,071	2,028	1,934	1,938	1,890	1,838	1,783
2,275	2,204	2,128	2,048	2,005	1,961	1,914	1,865	1,813	1,757
2,255	2,183	2,108	2,027	1,984	1,939	1,892	1,842	1,790	1,733
2,237	2,165	2,089	2,008	1,964	1,919	1,872	1,822	1,768	1,711
2,220	2,148	2,072	1,990	1,946	1,901	1,853	1;803	1,749	1,691
2,204	2,132	2,036	1,974	1,930	1,884	1,836	1,785	1,731	1,672
2,190	2,118	2,041	1,959	1,915	1,869	1,820	1,769	1,714	1,654
2,177	2,105	2,028	1,945	1,901	1,854	1,806	1,754	1,698	1,638
2,165	2,092	2,015	1,932	1,887	1,841	1,792	1,740	1,684	1,622
2,077	2,004	1,925	1,839	1,793	1,744	1,693	1,637	1,577	1,509
1,993	1,917	1,836	1,748	1,700	1,649	1,594	1,534	1,467	1,389
1,911	1,834	1,751	1,659	1,608	1,554	1,495	1,429	1,352	1,254
1,831	1,752	1,666	1,571	1,517	1,459	1,394	1,318	1,221	1,003

f_2	f_1								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	39,864	49,500	53,593	55,833	57,241	58,204	58,906	59,439	59,858
2	8,526	9,000	9,162	9,243	9,293	9,326	9,349	9,367	9,381
3	5,538	5,462	5,391	5,343	5,309	5,285	5,266	5,252	5,240
4	4,545	4,325	4,191	4,107	4,051	4,010	3,979	3,955	3,936
5	4,060	3,780	3,620	3,520	3,453	3,405	3,368	3,339	3,316
6	3,776	3,463	3,289	3,181	3,108	3,055	3,015	2,983	2,958
7	3,589	3,257	3,074	2,961	2,883	2,827	2,785	2,752	2,725
8	3,458	3,113	2,924	2,806	2,727	2,668	2,624	2,589	2,561
9	3,360	3,007	2,813	2,693	2,611	2,551	2,506	2,469	2,440
10	3,285	2,925	2,728	2,605	2,522	2,461	2,414	2,377	2,347
11	3,225	2,860	2,660	2,536	2,451	2,389	2,342	2,304	2,274
12	3,177	2,807	2,606	2,480	2,394	2,331	2,283	2,245	2,214
13	3,136	2,763	2,560	2,434	2,347	2,283	2,234	2,195	2,164
14	3,102	2,727	2,522	2,395	2,307	2,243	2,193	2,154	2,122
15	3,073	2,695	2,490	2,361	2,273	2,208	2,158	3,119	2,086
16	3,048	2,668	2,462	2,333	2,244	2,178	2,128	2,088	2,055
17	3,026	2,645	2,437	2,308	2,218	2,152	2,102	2,061	2,028
18	3,007	2,624	2,416	2,286	2,196	2,130	2,079	2,038	2,005
19	2,997	2,606	2,397	2,266	2,176	2,109	2,058	2,017	1,984
20	2,975	2,589	2,380	2,249	2,158	2,091	2,040	1,999	1,965
21	2,961	2,575	2,365	2,233	2,142	2,075	2,023	1,982	1,948
22	1,949	2,561	2,351	2,219	2,128	2,061	2,008	1,967	1,933
23	2,937	2,549	2,339	2,207	2,115	2,047	1,995	1,953	1,919
24	2,927	2,538	2,327	2,195	2,103	2,035	1,983	1,941	1,906
25	2,918	2,528	2,317	2,184	2,092	2,024	1,971	1,929	1,895
26	2,909	2,519	2,308	2,175	2,082	2,014	1,961	1,919	1,884
27	2,901	2,511	2,299	2,166	2,073	2,005	1,952	1,909	1,874
28	2,894	2,503	2,291	2,157	2,065	1,993	1,943	1,900	1,865
29	2,887	2,496	2,283	2,149	2,057	1,988	1,935	1,892	1,857
30	2,881	2,489	2,275	2,142	2,049	1,980	1,927	1,884	1,849
40	2,835	2,440	2,226	2,091	1,997	1,927	1,873	1,829	1,793
60	2,791	2,393	2,177	2,041	1,946	1,875	1,819	1,775	1,738
120	2,748	2,347	2,130	1,992	1,896	1,824	1,768	1,722	1,684
∞	2,706	2,303	2,084	1,945	1,847	1,774	1,717	1,670	1,632

$(f_1, f_2)\ p = 0{,}10$

f_1									
10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
60,195	60,705	61,220	61,740	62,002	62,265	62,529	62,794	63,061	63,328
9,392	9,408	9,425	9,441	9,450	9,458	9,466	9,475	9,483	9,491
5,230	5,216	5,200	5,185	5,176	5,168	5,160	5,151	5,143	5,134
3,920	3,896	3,869	3,844	3,831	3,617	3,804	3,790	3,775	3,761
3,297	3,268	3,238	3,207	3,191	3,174	3,157	3,140	3,123	3,105
2,937	2,905	2,871	2,836	2,818	2,800	2,781	2,762	2,742	2,722
2,703	2,668	2,632	2,595	2,575	2,556	2,535	2,514	2,493	2,471
2,538	2,502	2,464	2,425	2,404	2,383	2,361	2,339	2,316	2,293
2,416	2,379	2,340	2,298	2,277	2,255	2,232	2,209	2,184	2,159
2,322	2,284	2,244	2,201	2,178	2,155	2,132	2,107	2,082	2,055
2,248	2,209	2,167	2,123	2,100	2,076	2,052	2,026	2,000	1,972
2,188	2,147	2,105	2,060	2,036	2,012	1,986	1,960	1,932	1,904
2,138	2,097	2,053	2,007	1,983	1,958	1,932	1,904	1,876	1,845
2,095	2,054	2,010	1,963	1,938	1,912	1,885	1,857	1,828	1,797
2,059	2,017	1,972	1,924	1,899	1,873	1,845	1,817	1,787	1,755
2,028	1,985	1,940	1,891	1,866	1,839	1,811	1,782	1,751	1,718
2,001	1,958	1,912	1,862	1,836	1,809	1,781	1,751	1,719	1,686
1,977	1,933	1,887	1,837	1,810	1,783	1,754	1,723	1,691	1,657
1,956	1,912	1,865	1,814	1,787	1,759	1,730	1,699	1,666	1,631
1,937	1,892	1,845	1,794	1,767	1,738	1,708	1,677	1,643	1,607
1,920	1,875	1,827	1,766	1,748	1,719	1,689	1,657	1,623	1,586
1,904	1,859	1,811	1,779	1,731	1,702	1,671	1,639	1,604	1,567
1,890	1,845	1,796	1,744	1,716	1,686	1,655	1,622	1,587	1,549
1,878	1,832	1,783	1,730	1,702	1,672	1,641	1,607	1,572	1,533
1,866	1,820	1,771	1,718	1,689	1,659	1,627	1,593	1,557	1,518
1,855	1,809	1,760	1,706	1,677	1,647	1,615	1,581	1,544	1,504
1,845	1,799	1,749	1,695	1,666	1,636	1,603	1,569	1,531	1,491
1,836	1,790	1,740	1,685	1,656	1,625	1,593	1,558	1,520	1,478
1,827	1,781	1,731	1,676	1,647	1,616	1,583	1,547	1,509	1,467
1,820	1,773	1,722	1,667	1,638	1,607	1,573	1,538	1,499	1,456
1,763	1,715	1,662	1,605	1,574	1,541	1,506	1,467	1,425	1,377
1,707	1,657	1,603	1,544	1,511	1,476	1,437	1,395	1,348	1,292
1,652	1,601	1,545	1,482	1,447	1,409	1,368	1,320	1,265	1,193
1,599	1,546	1,487	1,421	1,383	1,342	1,295	1,240	1,169	1,000

f_2	f_1 1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	5,829	7,500	8,200	8,581	8,820	8,983	9,102	9,192	9,263
2	2,571	3,000	3,153	3,232	3,280	3,312	3,335	3,353	3,363
3	2,024	2,280	2,356	2,390	2,410	2,422	2,430	2,436	2,441
4	1,807	2,000	2,047	2,064	2,072	2,077	2,079	2,080	2,081
5	1,693	1,853	1,884	1,893	1,895	1,895	1,894	1,892	1,891
6	1,621	1,762	1,784	1,787	1,785	1,782	1,779	1,776	1,773
7	1,573	1,701	1,717	1,716	1,711	1,706	1,701	1,697	1,693
8	1,538	1,657	1,608	1,664	1,658	1,651	1,645	1,640	1,635
9	1,512	1,624	1,631	1,625	1,617	1,609	1,602	1,596	1,591
10	1,492	1,598	1,603	1,595	1,585	1,577	1,569	1,562	1,556
11	1,475	1,577	1,580	1,570	1,560	1,550	1,542	1,535	1,528
12	1,481	1,560	1,561	1,550	1,539	1,529	1,520	1,512	1,505
13	1,450	1,545	1,545	1,534	1,521	1,511	1,501	1,493	1,486
14	1,440	1,533	1,532	1,519	1,507	1,495	1,485	1,477	1,470
15	1,432	1,523	1,520	1,507	1,494	1,482	1,472	1,463	1,456
16	1,425	1,514	1,510	1,497	1,483	1,471	1,460	1,451	1,443
17	1,419	1,506	1,502	1,487	1,473	1,461	1,450	1,441	1,433
18	1,413	1,499	1,494	1,479	1,464	1,452	1,441	1,431	1,423
19	1,408	1,493	1,487	1,472	1,457	1,444	1,433	1,423	1,415
20	1,404	1,487	1,481	1,465	1,450	1,437	1,425	1,415	1,407
21	1,400	1,482	1,475	1,459	1,444	1,430	1,419	1,409	1,400
22	1,396	1,477	1,470	1,454	1,438	1,424	1,413	1,403	1,394
23	1,393	1,473	1,466	1,449	1,433	1,419	1,407	1,397	1,388
24	1,390	1,470	1,462	1,445	1,429	1,414	1,402	1,392	1,383
25	1,387	1,466	1,458	1,441	1,424	1,410	1,398	1,387	1,378
26	1,385	1,463	1,454	1,437	1,420	1,406	1,394	1,383	1,374
27	1,382	1,460	1,451	1,433	1,417	1,402	1,381	1,379	1,370
28	1,380	1,457	1,448	1,430	1,413	1,399	1,386	1,375	1,366
29	1,378	1,455	1,445	1,427	1,410	1,395	1,383	1,372	1,362
30	1,376	1,452	1,443	1,424	1,407	1,302	1,380	1,369	1,359
40	1,363	1,436	1,424	1,405	1,386	1,371	1,357	1,346	1,335
60	1,349	1,419	1,406	1,385	1,366	1,349	1,335	1,323	1,312
120	1,336	1,402	1,387	1,365	1,345	1,328	1,313	1,300	1,289
∞	1,323	1,386	1,369	1,346	1,325	1,307	1,291	1,277	1,265

Tabla 4.6

$(f_1, f_2)\ p = 0{,}25$

10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
9,320	9,406	9,493	9,581	9,626	9,670	9,714	9,759	9,804	9,849
3,377	3,393	3,410	3,426	3,435	3,443	3,451	3,459	3,468	3,476
2,445	2,450	2,455	2,460	2,463	2,465	2,467	2,470	2,472	2,474
2,082	2,083	2,083	2,083	2,083	2,083	2,082	2,082	2,081	2,081
1,890	1,888	1,885	1,882	1,580	1,878	1,876	1,874	1,872	1,869
1,771	1,767	1,762	1,757	1,754	1,751	1,748	1,744	1,741	1,737
1,690	1,684	1,678	1,671	1,668	1,664	1,659	1,655	1,650	1,645
1,631	1,624	1,617	1,609	1,604	1,600	1,595	1,589	1,584	1,578
1,586	1,579	1,571	1,561	1,556	1,551	1,545	1,539	1,533	1,526
1,551	1,543	1,534	1,524	1,518	1,512	1,506	1,499	1,492	1,484
1,523	1,514	1,504	1,493	1,487	1,481	1,474	1,466	1,459	1,450
1,500	1,490	1,480	1,468	1,461	1,454	1,447	1,439	1,431	1,422
1,480	1,470	1,459	1,447	1,440	1,432	1,425	1,416	1,406	1,396
1,463	1,453	1,441	1,428	1,421	1,414	1,406	1,397	1,387	1,377
1,449	1,438	1,426	1,413	1,405	1,397	1,389	1,380	1,370	1,359
1,437	1,426	1,413	1,399	1,391	1,383	1,374	1,365	1,354	1,343
1,426	1,414	1,401	1,387	1,379	1,370	1,361	1,351	1,341	1,329
1,416	1,404	1,391	1,376	1,368	1,359	1,350	1,340	1,328	1,316
1,407	1,395	1,382	1,367	1,358	1,349	1,339	1,329	1,317	1,305
1,400	1,387	1,374	1,358	1,349	1,340	1,330	1,319	1,307	1,294
1,393	1,380	1,366	1,350	1,341	1,332	1,322	1,311	1,298	1,285
1,386	1,374	1,359	1,343	1,334	1,325	1,314	1,303	1,290	1,276
1,380	1,368	1,353	1,337	1,328	1,318	1,307	1,296	1,282	1,268
1,375	1,362	1,347	1,331	1,321	1,311	1,300	1,289	1,275	1,261
1,370	1,357	1,342	1,325	1,316	1,306	1,295	1,282	1,269	1,254
1,366	1,352	1,337	1,320	1,311	1,300	1,289	1,277	1,263	1,247
1,362	1,348	1,333	1,316	1,306	1,296	1,284	1,271	1,257	1,241
1,358	1,344	1,329	1,311	1,301	1,291	1,279	1,266	1,552	1,236
1,354	1,340	1,325	1,307	1,297	1,286	1,275	1,262	1,247	1,231
1,351	1,337	1,321	1,303	1,293	1,282	1,270	1,257	1,242	1,226
1,327	1,312	1,296	1,276	1,265	1,253	1,240	1,225	1,208	1,188
1,303	1,287	1,269	1,248	1,236	1,223	1,208	1,191	1,172	1,147
1,279	1,262	1,243	1,220	1,207	1,192	1,175	1,156	1,131	1,099
1,255	1,237	1,216	1,191	1,177	1,160	1,140	1,116	1,084	1,000

	f = 1	2	3	4	5	6	7
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534	0,8332
3	0,9669	0,8709	0,7977	0,7457	0,7071	0,6771	0,6530
4	0,9065	0,7679	0,6841	0,6287	0,5895	0,5598	0,5365
5	0,8412	0,6838	0,5981	0,5441	0,5065	0,4783	0,4564
6	0,7808	0,6161	0,5321	0,4803	0,4447	0,4184	0,3980
7	0,7271	0,5612	0,4800	0,4307	0,3974	0,3726	0,3535
8	0,6798	0,5157	0,4377	0,3910	0,3595	0,3362	0,3185
9	0,6385	0,4775	0,4027	0,3584	0,3286	0,3067	0,2901
10	0,6020	0,4450	0,3733	0,3311	0,3029	0,2823	0,2666
12	0,5410	0,3924	0,3264	0,2880	0,2624	0,2439	0,2299
15	0,4709	0,3346	0,2758	0,2419	0,2195	0,2034	0,1911
20	0,3894	0,2705	0,2205	0,1921	0,1735	0,1602	0,1501
24	0,3434	0,2354	0,1907	0,1656	0,1493	0,1374	0,1286
30	0,2929	0,1980	0,1593	0,1377	0,1237	0,1137	0,1061
40	0,2370	0,1576	0,1259	0,1082	0,0968	0,0887	0,0827
60	0,1737	0,1131	0,0895	0,0765	0,0682	0,0623	0,0583
120	0,0998	0,0632	0,0495	0,0419	0,0371	0,0337	0,0312
∞	0	0	0	0	0	0	0

$p =$

	1	2	3	4	5	6	7
2	0,9999	0,9950	0,9794	0,9586	0,9373	0,9172	0,8988
3	0,9933	0,9423	0,8831	0,8335	0,7933	0,7606	0,7335
4	0,9676	0,8643	0,7814	0,7212	0,6761	0,6410	0,6129
5	0,9279	0,7885	0,6957	0,6329	0,5875	0,5531	0,5259
6	0,8828	0,7218	0,6258	0,5635	0,5195	0,4866	0,4608
7	0,8376	0,6644	0,5685	0,5080	0,4659	0,4347	0,4105
8	0,7945	0,6152	0,5209	0,4627	0,4226	0,3932	0,3704
9	0,7544	0,5727	0,4810	0,4251	0,3870	0,3592	0,3378
10	0,7175	0,5358	0,4469	0,3934	0,3572	0,3308	0,3106
12	0,6528	0,4751	0,3919	0,3428	0,3099	0,2861	0,2680
15	0,5747	0,4069	0,3317	0,2882	0,2593	0,2386	0,2228
20	0,4799	0,3297	0,2654	0,2288	0,2048	0,1877	0,1748
24	0,4247	0,2871	0,2295	0,1970	0,1759	0,1608	0,1495
30	0,3632	0,2412	0,1913	0,1635	0,1454	0,1327	0,1232
40	0,2940	0,1915	0,1508	0,1281	0,1135	0,1033	0,0957
60	0,2151	0,1371	0,1069	0,0902	0,0796	0,0722	0,0668
120	0,1225	0,0759	0,0585	0,0489	0,0429	0,0387	0,0357
∞	0	0	0	0	0	0	0

$(n-1,\ k)\ p = 0{,}05$

$n-1$

8	9	10	16	36	144	∞
0,8159	0,8010	0,7890	0,7341	0,6602	0,5813	0,5000
0,6333	0,6167	0,6025	0,5466	0,4748	0,4031	0,3333
0,5175	0,5017	0,4884	0,4366	0,3720	0,3093	0,2500
0,4387	0,4241	0,4118	0,3645	0,3066	0,2513	0,2000
0,3817	0,3682	0,3568	0,3135	0,2612	0,2119	0,1667
0,3384	0,3259	0,3154	0,2756	0,2278	0,1833	0,1429
0,3043	0,2926	0,2829	0,2462	0,2022	0,1616	0,1250
0,2768	0,2659	0,2568	0,2226	0,1820	0,1446	0,1111
0,2541	0,2439	0,2353	0,2032	0,1655	0,1308	0,1000
0,2187	0,2098	0,2020	0,1737	0,1403	0,1100	0,0833
0,1815	0,1736	0,1671	0,1429	0,1144	0,0889	0,0667
0,1422	0,1357	0,1303	0,1108	0,0879	0,0675	0,0500
0,1216	0,1160	0,1113	0,0942	0,0743	0,0567	0,0417
0,1002	0,0958	0,0921	0,0771	0,0604	0,0457	0,0333
0,0780	0,0745	0,0713	0,0595	0,0462	0,0347	0,0250
0,0552	0,0520	0,0497	0,0411	0,0316	0,0234	0,0167
0,0292	0,0279	0,0266	0,0218	0,0165	0,0120	0,0083
0	0	0	0	0	0	0

0,01

8	9	10	16	36	144	∞
0,8823	0,8674	0,8539	0,7949	0,7067	0,6062	0,5000
0,7107	0,6912	0,6743	0,6059	0,5153	0,4230	0,3333
0,5897	0,5702	0,5536	0,4884	0,4057	0,3251	0,2500
0,5037	0,4854	0,4697	0,4094	0,3351	0,2644	0,2000
0,4401	0,4229	0,4084	0,3529	0,2858	0,2229	0,1667
0,3911	0,3751	0,3616	0,3105	0,2494	0,1929	0,1429
0,3522	0,3373	0,3248	0,2779	0,2214	0,1700	0,1250
0,3207	0,3067	0,2950	0,2514	0,1992	0,1521	0,1111
0,2945	0,2813	0,2704	0,2297	0,1811	0,1376	0,1000
0,2535	0,2419	0,2320	0,1961	0,1535	0,1157	0,0833
0,2104	0,2002	0,1918	0,1612	0,1251	0,0934	0,0667
0,1646	0,1567	0,1501	0,1248	0,0960	0,0709	0,0500
0,1406	0,1338	0,1283	0,1060	0,0810	0,0595	0,0417
0,1157	0,1100	0,1054	0,0867	0,0658	0,0480	0,0333
0,0898	0,0853	0,0816	0,0668	0,0503	0,0363	0,0250
0,0625	0,0594	0,0567	0,0461	0,0344	0,0245	0,0167
0,0334	0,0316	0,0302	0,0242	0,0178	0,0125	0,0083
0	0	0	0	0	0	0

A NUESTROS LECTORES: